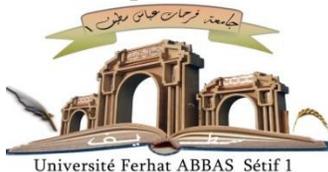


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Optique et Mécanique de
Précision

Option : Matériaux et Engineering

Par

HOGGAS Khadidja

THÈME

**Elaboration de céramiques transparentes par SPS sous
haute pression et sans contamination au carbone**

Soutenue le 24/02/2025 devant le Jury :

KOLLI Mostafa	Professeur	U.F.A Sétif 1	Président
HAMIDOUCHE Mohamed	Professeur	U.F.A Sétif 1	Directeur de thèse
FANTOZZI Gilbert	Professeur émérite	INSA de Lyon	Co-Directeur
CHORFA Abdellah	Professeur	U.F.A Sétif 1	Examineur
BENNACER Hamza	Professeur	UMB M'Sila	Examineur
REYNAUD Pascal	Dr (HDR)	INSA Lyon	Examineur
BENAISSA Salim	Directeur de recherche	CDTA (UROP)	Invité

الملخص

أدى الطلب المتزايد على المواد المبتكرة التي تجمع بين الجدوى الاقتصادية، والفعالية من حيث التكلفة والدقة العالية إلى تصنيع عناصر بصرية جديدة. يتم تفضيل السيراميك الشفاف بسبب خصائصه البصرية الاستثنائية ومثابته العالية للتطبيقات البصرية. وقد أثبتت مادة الإسبنيل ألومينات المغنيسيوم $MgAl_2O_4$ إمكاناتها في تطوير مواد شفافة نظرًا لخصائصها الرائعة، مثل نفاذيتها الضوئية العالية (87%) وصلابتها العالية ومقاومتها للتشقق، وانخفاض توصيلها الحراري.

يهدف هذا البحث إلى إنتاج سيراميك متعدد البلورات شفاف يتمتع بخصائص بصرية متميزة إلى جانب تحسين الخصائص الميكانيكية. ويتم تصنيع هذه المواد باستخدام تقنية التليد بالبلازما الشرارية (SPS)، وهي طريقة فعالة للحصول بسرعة على مواد متعددة البلورات شفافة وكثيفة بالكامل مع حبيبات نانوية في درجات حرارة منخفضة نسبيًا. من أجل تنفيذ هذا العمل، تم تليد سيراميك متعدد البلورات من سبينيل ألومينات المغنيسيوم وذلك انطلاقًا من مساحيق نانوية تجارية من السبينيل عند درجات حرارة مختلفة (1300، 1350، و1400 درجة مئوية) وتحت ضغط 73 ميجا باسكال. ثم خضعت العينات الملبدة لتحليل دقيق لتقييم خصائصها البنوية المجهرية والبصرية والميكانيكية. تمت دراسة العينات باستخدام تقنيات متعددة مثل المجهر الإلكتروني واختبار صلادة فيكرز، واختبار التآكل، بالإضافة إلى اختبارات مقاومة الخدش ومقاومة السفع الرملي. أظهرت النتائج التأثير الكبير لدرجة حرارة التليد على خصائص عينات السبينيل. وعلى وجه الخصوص، أظهرت العينات السبينيل S25 CRX 12 الملبدة عند درجات حرارة منخفضة أفضل قيم للنفاذية الضوئية (RIT=83% عند 550 نانومتر) ويمكن تفسير هذه النتيجة الإيجابية بالنقاء العالي لهذا المسحوق، خاصةً فيما يتعلق بتركيز الكيريت. وبالإضافة إلى ذلك، تُظهر هذه العينات خواص ميكانيكية استثنائية، بما في ذلك صلابة فيكرز ($H_v \approx 17.5 \text{ GPa}$) وصلابة الكسر ($KIC \approx 1.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) ومعامل المرونة ($E \approx 279 \text{ GPa}$)، كشفت الدراسة الترايبولوجية أن الإسبنيل الملبد بدرجة حرارة منخفضة يُظهر أحجام حبيبات دقيقة وصلابة عالية ومقاومة عالية للتآكل. وبالإضافة إلى ذلك، أكدت تجارب السفع الرملي والخدش التأثير الكبير لدرجة حرارة التليد على الخواص الميكانيكية للإسبنيل المنتج.

الكلمات المفتاحية: الإسبنيل، والسيراميك الشفاف، التليد SPS، والخواص الميكانيكية، والسفع الرملي

Résumé

La demande de matériaux innovants alliant viabilité économique, rentabilité et hautes tolérances a conduit à la fabrication de nouveaux éléments optiques. Les céramiques transparentes sont privilégiées en raison de leurs qualités optiques exceptionnelles et de leur grande durabilité pour les applications optiques. Les propriétés remarquables de la spinelle (MgAl_2O_4) ont démontré leur potentiel dans le développement de matériaux transparents, tels que leur transmission élevée (87%), leur dureté élevée, leur résistance aux fissures et leur faible conductivité thermique.

L'objectif est de produire des céramiques polycristallines transparentes présentant des propriétés optiques exceptionnelles ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques. Ces céramiques sont fabriquées par frittage Spark Plasma Sintering (SPS), une méthode efficace permettant d'obtenir rapidement des matériaux polycristallins transparents et complètement denses avec des nano-grains, à des températures relativement basses. Afin de réaliser ce travail, une céramique polycristalline à base de spinelle d'aluminate de magnésium (MgAl_2O_4) a été frittée par SPS à partir de nanopoudres de spinelle commercial à différentes températures (1300, 1350 et 1400 °C) et sous une pression de 73 MPa. Les échantillons frittés ont été minutieusement analysés pour évaluer leurs propriétés microstructurales, optiques et mécaniques. Cette étude a employé différentes techniques telles que le MEB, l'AFM, la spectrophotométrie avec une sphère d'intégration, la dureté Vickers, le tribomètre Pin-on-Disk, ainsi que des tests de résistance aux rayures et de résistance au sablage. Les résultats indiquent l'impact significatif de la température de frittage sur les propriétés des échantillons de spinelle. En particulier, les spinelles fabriqués à basse température de frittage à utiliser de la poudre S25 CRX 12 présentent les meilleures valeurs de transmission ($\text{RIT} = 83\%$ à 550 nm). Ce résultat positif peut être expliqué par la haute pureté de cette poudre, notamment en ce qui concerne la concentration en soufre. De plus, ces échantillons présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles, notamment la dureté Vickers ($H_v \approx 17,5$ GPa), la ténacité à la rupture ($\text{KIC} \approx 1,3$ MPa $\sqrt{\text{m}}$) et le module d'élasticité ($E \approx 279$ GPa). De même, l'étude tribologique a révélé que les spinelles frittés à basse température présentent des granulométries fines, une dureté élevée et une grande résistance à l'usure. De plus, les expériences de sablage et de rayure ont confirmé l'impact important de la température de frittage sur les caractéristiques mécaniques des spinelles produites.

Mots-clés : Spinelle, céramiques transparentes, SPS, propriétés mécaniques, sablage.

Abstract

The demand for innovative materials combining economic viability, cost-effectiveness and high tolerances has led to the manufacture of new optical elements. The transparent ceramics are favored because of their exceptional optical qualities and high durability for optical applications. The remarkable properties of spinel (MgAl_2O_4) have demonstrated their potential in the transparent materials development, such as high transmission (87%), high hardness, resistance to cracking and low thermal conductivity.

The aim is to produce transparent polycrystalline ceramics with outstanding optical properties and improved mechanical properties. These ceramics are fabricated by SPS sintering, an efficient method for quickly obtaining transparent, fully dense polycrystalline materials with nanograins, at relatively low temperatures. To realize this work, a transparent polycrystalline ceramic based on magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) was sintered by Spark Plasma Sintering (SPS) from commercial spinel nanopowders at different temperatures (1300, 1350 and 1400 °C) under a pressure of 73 MPa. The sintered samples were thoroughly analyzed to assess their microstructural, optical and mechanical properties. This study employed various techniques such as SEM, AFM, spectrophotometry with an integrating sphere, Vickers hardness tester, Pin-on-Disk tribometer, as well as scratch resistance and sandblast resistance tests. The results indicate the significant impact of sintering temperature on the properties of spinel samples. In particular, spinels produced at low sintering temperatures and using S25 CRX 12 powder show the best transmission values (RIT =83% at 550 nm). This positive result can be explained by the high purity of this powder, particularly with regard to sulfur concentration. In addition, these samples exhibit outstanding mechanical properties, including Vickers hardness ($H_v \approx 17.5$ GPa), fracture toughness ($K_{IC} \approx 1.3$ MPa $\sqrt{\text{m}}$) and modulus of elasticity ($E \approx 279$ GPa). Similarly, the tribological study revealed that low-temperature sintered spinels exhibit fine grain sizes, high hardness and high wear resistance. In addition, sandblasting and scratching experiments confirmed the significant impact of sintering temperature on the mechanical characteristics of the spinels produced.

Key words: Spinel, transparent ceramics, SPS, mechanical properties, sandblasting.

Remerciements

Je commence tout d'abord par remercier mon Dieu qui m'a donné le pouvoir et la patience pour terminer mon projet de de doctorat.

Je tiens bien sûr à remercier mes encadreurs, Pr. **HAMIDOUCHE Mohamed** et Pr. émérite **FANTOZZI Gilbert**, pour avoir accepté de superviser ma thèse. Leur expertise dans le domaine a été une source d'inspiration et d'apprentissage précieuse pour moi. Leur disponibilité et leur volonté de partager leurs connaissances ont grandement contribué à mon développement académique et professionnel.

Je remercie également **Dr. BENAÏSSA Salim** pour son expertise scientifique, ses conseils tout au long de ce travail, ainsi que pour sa contribution majeure et ses recommandations.

Je souhaite également remercier les membres de mon comité de thèse. Leurs commentaires constructifs et suggestions pertinentes ont été essentiels pour améliorer mon travail de recherche et élargir mes perspectives sur le sujet.

Je souhaiterais également remercier tous les professeurs, les chercheurs et le personnel de l'institut d'optique et mécanique de précision, l'unité de de recherche des matériaux émergente et de toute l'université qui ont contribué à mon cheminement académique. Leur enseignement, leurs discussions et leur soutien logistique ont joué un rôle essentiel dans ma formation et ma croissance en tant qu'étudiante jusqu'à docteur dans mon domaine.

Je tiens à saisir cette occasion pour remercier ma famille (mon père, ma mère, mes frères et mes sœurs), ainsi que mon fils, mon cher époux et sa merveilleuse famille. J'exprime ma profonde gratitude pour votre soutien, votre encadrement et vos conseils tout au long de mon parcours de thèse. La réalisation de ce projet n'aurait pas été possible sans votre expertise, vos conseils éclairés et votre dévouement constant.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mes amis et mes proches pour leur soutien indéfectible tout au long de cette aventure. Leur soutien moral, leur encouragement et compréhension face aux exigences de cette thèse ont été d'une importance capitale pour moi.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des tableaux

Tableau 1. –	Les propriétés de différentes céramiques transparentes [39]	33
Tableau 2. –	Propriétés physiques et chimiques des céramiques $MgAl_2O_4$ [1, 41, 45].....	54
Tableau 3. –	Composition chimique des poudres du spinelle $MgAl_2O_4$ en % massique d'oxyde 88	
Tableau 4. –	Paramètres de la distribution granulométrique.....	93
Tableau 5. –	Composition chimique du sable utilisé.....	109
Tableau 6. –	Aspects visuels des spinelles préparés par frittage SPS.....	119
Tableau 7. –	Des images typiques des empreintes des échantillons élaborés	134
Tableau 8. –	Image de la piste d'usure par microscope optique	141
Tableau 9. –	Les forces critiques de l'essai de rayage pour les différents échantillons frittés	143

Liste des figures

Figure 1. – Illustration d’un alumine polycristalline dite transparente (à droite) et translucide (à gauche) [6]	26
Figure 2. – Les phénomènes qui peuvent se produire lorsqu'une lumière frappe un objet [8].	27
Figure 3. – Illustration des phénomènes qui se produisent lorsque l'onde électromagnétique traverse un matériau transparent [4].....	29
Figure 4. – Illustration du phénomène de diffusion d’alumine avec (a) diffusion élevée et faible transmission réelle et (b) faible diffusion et transmission réelle élevée [6]	30
Figure 5. – Défauts à l’origine des pertes de transmission dans une céramique polycristalline [40]	34
Figure 6. – Influence du diamètre des pores sur la RIT d’un spinelle en fonction de la longueur d’onde et du taux de porosité [42]	35
Figure 7. – Illustration de la variation de transmission en ligne en fonction du nombre de joints de grains rencontrés par le rayon incident [44]	37
Figure 8. – Variations de la transmission du $MgAl_2O_4$ polycristallin, Al_2O_3 et MgF_2 en fonction de la taille des grains aux longueurs d'onde indiquées [46]	38
Figure 9. – L'effet des variations de taille des grains des céramiques transparentes (Al_2O_3) sur la diffusion de la lumière [39]	39
Figure 10. – Diagramme de phase $MgO-Al_2O_3$; les lignes pointillées rouges indiquent les limites thermodynamiques maximales des compositions de phase spinelle pure et de la composition stœchiométrique [41, 64].....	45
Figure 11. – Structure cristalline de MgO [5]	46
Figure 12. – Structure cristalline l’alumine alpha [5].....	47
Figure 13. – Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ [76]	48
Figure 14. – Schéma des défauts intrinsèques du spinelle : (1) est une lacune Al^{3+} , (2) est un défaut de Schottky formé par la combinaison de lacunes Mg^{2+} et O^{2-} , (3) est un défaut antisite et (4) est un défaut de Frenkel [5].....	49

Figure 15. – Mécanisme de la réaction de formation de spinelle [77].....	50
Figure 16. – Courbes de transmission du spinelle, du saphir et de l’AlON [90].....	54
Figure 17. – Les applications de la céramique spinelle dans différents spectres [45]	56
Figure 18. – Schéma représentant l’élaboration de céramique [91]	59
Figure 19. – Illustration des mécanismes de diffusion du frittage [91].	60
Figure 20. – Schéma illustrant les 2 mécanismes de frittage : densification et grossissement des grains [92] 61	
Figure 21. – Évolution de la densité relative durant le frittage [94]	63
Figure 22. – Illustration de la formation de porosité intra-agglomérats et inter-agglomérats d'une poudre pendant le processus de frittage [99].....	65
Figure 23. – Influence de la composition ($0,8 < n < 1,50$) sur la densification d’un spinelle par frittage naturel à 1600 °C en fonction de la durée du frittage [45, 107].	67
Figure 24. – Termes utilisés pour décrire la méthode de frittage avec application d’un courant [139].	72
Figure 25. – Comparaison entre le SPS et le frittage conventionnel HP [144]	74
Figure 26. – a) Principe d’une machine SPS et b) schéma des composants entourant l’échantillon [91]	75
Le processus de frittage d’étincelles par plasma se fait généralement en quatre étapes principales, comme illustré dans la Figure 27 . Dans un premier temps, il faut évacuer les gaz et générer un vide. Dans la deuxième étape, on applique une pression, puis on procède à un chauffage par résistance dans la troisième étape et, enfin, d’un refroidissement au cours de la quatrième étape [149].....	75
Figure 27. – Étapes du frittage SPS [149]	75
Figure 28. – Illustration du courant pulsé traversant des particules de poudre [144].....	77
Figure 29. – Génération de plasma et d’étincelles lors du frittage SPS [142].....	78
Figure 30. – Influence de la vitesse de chauffage sur l’évolution de la transparence de $MgAl_2O_4$ fritté par SPS [161]	80
Figure 31. – Les spectres de DRX des différentes poudres du spinelle S25 CRX 12 et S25 CRX 14	

Figure 32. –	Spectre IR de la poudre du spinelle commercial	90
Figure 33. –	Observation au MEB de poudre de spinelle S25 CRX 12 (A), S25 CRX 14 (B)	91
Figure 34. –	Distribution granulométrique des poudres du spinelle $MgAl_2O_4$	92
Figure 35. –	Pourcentage cumulatif de nos poudres.....	92
Figure 36. –	Montage de frittage SPS [93]	94
Figure 37. –	Cycle de frittage utilisé [8]	94
Figure 38. –	Polisseuse automatique Mecatech 334.....	95
Figure 39. –	Illustration du montage de mesure de la densité	96
Figure 40. –	Microscope optique MEIGI TECHNO MT 8500.....	97
Figure 41. –	Microscope à force atomique (BRUKER 3100) utilisé.....	97
Figure 42. –	Spectrophotomètre (UV–Vis/NIR V-670, Jasco).....	98
Figure 43. –	Schéma de montage pour mesure la transmission en ligne réelle RIT [6]	99
Figure 44. –	Sphère intégrante associée au spectrophotomètre Jasco 600	99
Figure 45. –	Schématique de l'interaction de la lumière avec un matériau optiquement transparent	100
Figure 46. –	Principe de mesure de la transmission totale TFT [6]	100
Figure 47. –	Illustration des plus importants mécanismes de diffusion de la lumière d'un matériau bi réfringent [93]	101
Figure 48. –	Principe de mesure de la réflexion totale (RT) [6].....	102
Figure 49. –	Réfractomètre d'Abbé utilisé	103
Figure 50. –	Schéma descriptif d'une mesure de dureté Vickers et duromètre utilisé.....	104
Figure 51. –	Schéma représentant l'empreinte et les fissures après une indentation Vickers : (A) empreinte Vickers, (B) Médianes, (C) Palmqvist [190].	106
Figure 52. –	Tribomètre utilisé	107
Figure 53. –	Appareil de rayage CSM.....	107
Figure 54. –	Dispositif de sablage utilisé	108
Figure 55. –	Micrographie d'un échantillon du sable montrant l'aspect, la forme et la couleur des grains	109
Figure 56. –	Distribution granulométrique du sable de taille (250-500 μm)	109

Figure 57. –	Microscope confocal utilisé.....	110
Figure 58. –	Micrographies MEB des échantillons frittés : S25 CRX 12 et S25 CRX 14.....	114
Figure 59. –	Images 2D et 3D obtenues par AFM des pastilles S25 CRX 12 frittées aux différentes températures 1300 ° C, 1350 ° C et 1400 ° C.	115
Figure 60. –	Images 2D et 3D obtenues par AFM des pastilles S25 CRX 14 frittées aux différentes températures 1300 ° C, 1350 ° C et 1400 ° C.	117
Figure 61. –	Évolution de la densité relative en fonction de la température de frittage.....	118
Figure 62. –	Spectres de transmission optique en ligne (RIT) des spinelles frittés par SPS à 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C.....	120
Figure 63. –	Spectres de transmission optique en ligne (RIT) des échantillons (S25 CRX 12 et S25 CRX 14) frittés par SPS après la correction d'épaisseur.....	121
Figure 64. –	Évolution de la transmission totale des spinelles (A : S25 CRX 12 et B : S25 CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde et pour différentes températures de frittage. 122	
Figure 65. –	Évolution de la transmission diffuse des spinelles (A : S25 CRX 12 et B : S25 CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde et pour différentes températures de frittage. 123	
Figure 66. –	Réflexion totale des spinelles (A : S25 CRX 12 et B : S25 CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	124
Figure 67. –	Réflexion diffusée des spinelles (A : S25 CRX 12 et B : S25 CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	125
Figure 68. –	Réflexion spéculaire des spinelles (A : S25CRX 12 et B : S25CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	126
Figure 69. –	Intensité lumineuse absorbée IA des spinelles frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde.....	127
Figure 70. –	Indice de réfraction des spinelles frittés par SPS en fonction de la température de frittage. 127	
Figure 71. –	Bande interdite des spinelles frittés aux 1300, 1350, et 1400 °C	129
Figure 72. –	Variation du gap optique en fonction de la température de frittage	130

Figure 73. –	Variation du coefficient de diffusion optique en fonction de la longueur d’onde pour les spinelles frittés aux différentes températures.	131
Figure 74. –	Variation de la dureté Vickers des échantillons en fonction de la charge d’indentation	133
Figure 75. –	Évolution du module élastique en fonction de la température.....	135
Figure 76. –	Variation de la longueur des fissures radiales (2C) en fonction de la température de frittage.	136
Figure 77. –	Variation de la ténacité (K_{IC}) en fonction de la température de frittage	137
Figure 78. –	Évolution du coefficient de frottement en fonction du temps du spinelle fritté à différentes températures : (A) : S25 CRX 12 et (B) : S25 CRX 14	139
Figure 79. –	Variation de la largeur de la piste d’usure en fonction la température de frittage	140
Figure 80. –	Observation optique du rayage de S25 CRX 14 1300 °C (A - Régime micro-ductile I, B -Régime de fissuration II, C -Régime micro-abrasif III).....	142
Figure 81. –	Observations microscopiques des parties d’une rayure effectuée sur le spinelle transparent S25 CRX 12	144
Figure 82. –	Observations microscopiques des parties d’une rayure effectuée sur le spinelle transparent S25 CRX 14	145
Figure 83. –	Variation de l’émission acoustique et de la profondeur de pénétration en fonction de la charge normale appliquée pour les différents échantillons	147
Figure 84. –	Observations microscopiques des défauts de surface des échantillons préparés après sablage	149
Figure 85. –	Images 3D du microscope confocal pour les surfaces d’échantillons S25 CRX 12 frittés à différentes températures, (a) avant et (b) après l’érosion.....	151
Figure 86. –	Images 3D du microscope confocal pour les surfaces d’échantillons S25 CRX 14 frittés à différentes températures, (a) avant et (b) après l’érosion.....	152
Figure 87. –	Variation de la surface endommagée en fonction de la température du frittage	153

Figure 88. – Variation de la rugosité de la surface des échantillons frittés avant et après sablage 154

Figure 89. – La variation de la transmission optique des spinelles frittés aux différentes températures avant et après sablage..... 155

Table des matières

الملخص.....	3
Résumé	4
Abstract.....	5
Remerciements	6
Liste des tableaux	7
Liste des figures	8
Table des matières	14
Introduction générale.....	21
Chapitre 1.....	25
Chapitre 1 – Étude bibliographique.....	26
1. Le milieu transparent	26
1.1. Définition et caractérisation de la transparence d'un milieu.....	26
1.2. Interactions rayonnement – matière.....	27
i) Phénomène de transmission.....	27
ii) Phénomène de réfraction	28
iii) Phénomène d'absorption	29
iv) Phénomène de diffusion	30
2. Transparence des céramiques polycristallines.....	31
2.1. Types de céramiques transparentes.....	31
2.2. Conditions requises pour la transparence dans une céramique polycristalline	34
a) Porosité	34
b) Joints de grains.....	36

c)	Taille des grains	37
d)	Seconde phase	39
e)	Etat de surface	40
2.3.	Applications de la céramique optique	41
a.	Éclairage	41
b.	Laser	41
c.	Armure transparente	42
d.	Systèmes optiques	42
e.	Application biomédicale	43
f.	Autres applications	44
3.	Les céramiques polycristallines : Spinelles d'aluminate de magnésium	45
3.1.	Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	45
3.2.	Structure spinelle d'aluminate de magnésium	46
a)	Structure du MgO	46
b)	Structure Al_2O_3	47
c)	Structure spinelle	48
3.2.	Les défauts intrinsèques	48
3.4.	Synthèse du MgAl_2O_4	49
i.	Réaction à l'état solide	50
ii.	Voies de chimie douce	51
3.4.	Propriétés et applications du spinelle MgAl_2O_4	53
	Chapitre 2	58
	Frittage Spark plasma Sintering « SPS »	58
	Chapitre 2 – Frittage Spark plasma Sintering SPS	59
1.	Frittage de céramiques transparentes	59

1.1.	Définition du frittage.....	59
1.2.	Mécanismes de frittage	60
1.3.	Les étapes de frittage	62
1.4.	Les facteurs qui influencent le frittage et la microstructure des céramiques transparentes 63	
a)	Les facteurs liés à la poudre :.....	64
1.	Taille et morphologie des particules.....	64
2.	Etat d'agglomération	64
3.	Pureté	65
4.	Stœchiométrie.....	66
b)	Les facteurs liés au processus de frittage :.....	67
1.	Température.....	67
2.	Temps.....	68
3.	Atmosphère	68
4.	Pression	68
5.	Additifs.....	68
2.	Le frittage de spinelle transparent.....	69
2.2.	Les diverses techniques de frittage	69
a.	Frittage par pressage à chaud (Hot Pressing HP).....	69
b.	Frittage par pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressure HIP)	70
c.	Frittage par micro-ondes.....	71
d.	Frittage par plasma étincelant (Spark Plasma Sintering SPS)	71
3.	Frittage Spark Plasma Sintering (SPS)	72
3.1.	Aperçu de la technique.....	72
3.2.	Principe de la technologie	73

3.3. Les mécanismes de frittage SPS	76
3.4. Paramètres influençant le procédé SPS.....	78
a) Effet du courant	78
b) Effet de la vitesse de chauffe	79
c) Effet de la température	80
d) Effet de la pression.....	81
3.5. Avantages et inconvénients de la technologie SPS	82
I. Les Avantages du frittage SPS	82
II. Les Inconvénients du frittage SPS	83
3.6. Contamination au carbone du spinelle transparent	83
Chapitre 3.....	86
Procédure expérimentale.....	86
Chapitre 3 – Procédure expérimentale.....	87
1. Objectif du travail	87
2. Analyse des nanopoudres	87
2.1. La composition et la pureté chimique	87
2.2. Composition cristallographique (Phases cristallines)	88
2.3. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier (FTIR)	89
2.4. Morphologie de la poudre	90
2.5. Distribution granulométrique (Analyse granulométrique).....	91
3. Frittage SPS des poudres de spinelle	93
4. Polissage des échantillons	94
5. Moyens et techniques de caractérisation utilisés	95
5.1. Mesure de la densité.....	95
5.2. Microscopie électronique à balayage.....	96

2.3. Microscope optique.....	96
5.4. Microscope à force atomique	97
5.5. Spectroscopie UV-Visible.....	98
a) Mesure de la Transmission en ligne réelle RIT	98
b) Mesure de la Transmission totale TFT et diffuse Td	99
c) Mesure de la réflexion totale et de la réflexion diffuse	100
5.6. Mesure du Gap Optique	102
5.7. Réfractomètre d'Abbe	103
5.8. Mesure de dureté Vickers.....	103
5.9. Mesure du module d'Young.....	104
5.10. Mesure de la ténacité.....	105
5.11. Tribomètre	106
5.12. Appareil de rayage	107
5.13. Dispositif de sablage	108
5.13. Microscope confocal	110
Chapitre 4.....	112
Résultats et Discussion	112
Chapitre 4 – Résultats et Discussion	113
1. Caractérisation microstructurale.....	113
a) Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)	113
b) Analyse par microscopie à force atomique (AFM).....	115
c) Densité relative	117
2. Caractérisation optique.....	119
a. Qualité optique des spinelles	119
b. Transmission optique en ligne (RIT)	120

c.	Transmission totale (TFT).....	122
d.	Transmission diffuse (TD)	123
e.	Réflexion de la lumière	124
I.	Réflexion totale RT	124
II.	Réflexion diffuse (RD)	124
III.	Réflexion spéculaire (RS).....	125
f.	Intensité lumineuse absorbée	126
g.	Indice de réfraction	127
h.	Gap Optique.....	128
i.	Coefficient de diffusion.....	130
3.	Caractérisation mécanique	132
1)	Dureté Vickers	132
2)	Observation microscopique des empreintes du dureté Vickers	133
3)	Module d'Young (E).....	134
4)	Ténacité	135
4.	Caractérisation tribologique	138
i)	Coefficient du frottement	138
ii.	Largeur de piste	139
1.2.	Image de la piste d'usure.....	140
6.	Rayage des spinelles	142
7.	Sablage des céramiques transparentes	148
a)	Observations microscopiques des défauts.....	148
1.	<i>Observations par microscope optique</i>	148
2)	Observation par microscopie confocal	150
b)	Taux d'endommagement de la surface	153

c) Rugosité.....	153
d) Transmission optique	155
Conclusion générale	157
Références bibliographiques	160

Introduction générale

Le secteur des céramiques transparentes polycristallines est prévu pour connaître une croissance rapide, car leurs caractéristiques supérieures et uniques sont incomparables à celles des matériaux optiques traditionnels (verre et monocristaux). Les céramiques polycristallines transparentes offrent une excellente qualité optique avec une large plage de transmission UV-Visible-IR. De plus, ces matériaux peuvent présenter des propriétés mécaniques élevées et sont chimiquement inertes [1]. Grâce à ces propriétés intéressantes, les céramiques transparentes peuvent être utilisées dans de nombreuses applications, telles que les matériaux laser, les scintillateurs, les lentilles optiques, des applications biomédicales et même pour fabriquer des armures transparentes [2].

Le spinelle $MgAl_2O_4$ est l'une des céramiques transparentes les plus prometteuses et largement utilisées, grâce à ses propriétés remarquables. Il offre une grande transparence de 87 % dans une plage de longueurs d'onde de 0,2 à 6 μm , une densité relativement faible (3,58 g/cm^3), une température de fusion élevée (2135 °C), une haute dureté (16 GPa), et une résistance mécanique élevée. De plus, le spinelle est plus facile à usiner et peut être façonné sous diverses formes [1].

Toutefois, pour obtenir une céramique transparente, il est essentiel d'éliminer toutes les sources de diffusion de la lumière, comme la porosité, les joints de grains, la rugosité de surface, les impuretés et les phases secondaires. Afin d'obtenir ces céramiques avec une densité relative élevée (>99,9 %) et une petite taille des pores, il est donc nécessaire d'utiliser des matières premières très pures avec une taille de grain la plus fine possible. De plus, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de frittage non conventionnelles comme le pressage à chaud (HP) et la pression isostatique à chaud (HIP), le frittage par plasma étincelant (SPS) et le frittage par micro-ondes.

La technique de frittage par plasma étincelle (SPS) est une méthode de frittage récemment développée qui suscite un intérêt croissant chez les chercheurs. Grâce à l'action combinée de la pression et de la température, elle permet un compactage rapide des poudres. L'utilisation de températures relativement basses et des durées de chauffage très courtes permet de minimiser la croissance des grains et d'améliorer les caractéristiques finales des matériaux [3]. En effet, le contrôle des paramètres de la technique SPS, notamment la vitesse de chauffage, la température de frittage, le temps de maintien et la pression, permet de produire des

céramiques transparentes denses à grain fin avec d'excellentes propriétés optiques et mécaniques.

Dans un environnement potentiellement agressif comme le Sahara, l'érosion du verre causée par le sable transporté par le vent est un problème sérieux qui peut affecter sa transparence. Dans de telles conditions, le spinelle peut être plus approprié que le verre pour les applications de blindage et de fenêtres de protection, car ces types d'applications nécessitent des performances optiques et mécaniques élevées.

Ces travaux de thèse visent à élaborer des céramiques polycristallines transparentes offrant une excellente qualité optique dans le domaine du visible et des propriétés mécaniques élevées. Afin de répondre à ces exigences, la méthode de frittage par plasma étincelle SPS a été choisie, une méthode performante qui permet d'obtenir rapidement des spinelles $MgAl_2O_4$ transparentes et parfaitement denses avec des nano-grains, à des températures relativement basses.

Pour cela, plusieurs étapes ont été définies :

- Comprendre l'influence des caractéristiques des nanopoudres de spinelle commercial sur la microstructure et les propriétés des spinelles obtenues.
- Étudier l'impact des conditions de frittage SPS, notamment la température, sur les propriétés mécaniques des spinelles transparents, y compris la résistance à l'érosion par le sable et la résistance aux rayures.

Après cette introduction, ce manuscrit de thèse se décompose en quatre chapitres et d'une conclusion :

- Le Chapitre 1 offre une vue d'ensemble des connaissances essentielles concernant la transparence des céramiques polycristallines. Il résume les principales conditions nécessaires pour obtenir la transparence dans ces céramiques. En outre, il examine les diverses applications des céramiques transparentes. Ce chapitre présente également une synthèse des informations générales sur le spinelle d'aluminate de magnésium, incluant des détails sur sa structure, les différentes méthodes de synthèse, et les propriétés du spinelle $MgAl_2O_4$.
- Le Chapitre 2 présente un aperçu des principaux phénomènes impliqués dans le frittage. Les forces motrices, les mécanismes des processus de frittage, ainsi que la croissance des grains y sont brièvement examinés. Par la suite, nous passons en revue les différentes techniques de frittage utilisées pour la fabrication des céramiques

transparentes. Ce chapitre aborde également le processus de frittage SPS, en expliquant son fonctionnement et son mécanisme. Enfin, nous analysons les principaux facteurs de frittage, tels que la pression, la vitesse de chauffe et la température, qui influencent la densification et les caractéristiques du spinelle transparent.

- Le chapitre 3 se concentrera sur la méthode de préparation du spinelle transparent par la technique de frittage SPS. Une vue d'ensemble des caractéristiques des nanopoudres utilisées dans ce travail sera présentée. Ensuite, nous décrirons le protocole expérimental de frittage SPS des différents échantillons, ainsi que la procédure de polissage appliquée à ces échantillons. Enfin, la partie finale présentera les divers moyens et techniques expérimentaux utilisés pour caractériser les échantillons.
- Le chapitre 4 aborde la présentation des résultats obtenus. Il commence par une caractérisation microstructurale, suivie de la démonstration des différentes propriétés optiques et mécaniques des spinelles transparents fabriqués. Ensuite, ce chapitre expose également les résultats de l'étude du comportement tribologique et de la résistance au rayage des échantillons, ainsi que l'étude de l'érosion par sable des spinelles.

Finalement, ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Après l'introduction, ce chapitre donne un aperçu des connaissances essentielles sur la transparence des céramiques polycristallines. Les différents phénomènes produits lors l'interaction entre la lumière et la matière seront étudiés. Ainsi, les principales conditions pour obtenir la transparence dans une céramique polycristalline sont donc également résumées dans ce chapitre. Par ailleurs, nous examinons les différentes applications des céramiques transparentes.

Ce chapitre présente également une synthèse des informations générales sur le spinelle d'aluminate de magnésium, ainsi que des détails sur les différentes méthodes de synthèse, avec leurs avantages et inconvénients. On étudiera les diverses catégories de défauts inhérents à la structure spinelle. Finalement, on présente un aperçu des caractéristiques du spinelle, incluant les caractéristiques optiques, mécaniques, thermochimiques et physiques.

Chapitre 1 – Étude bibliographique

1. Le milieu transparent

1.1. Définition et caractérisation de la transparence d'un milieu

Dans le domaine optique, la transparence d'un matériau s'exprime par une grandeur physique appelée transmittance. Cette grandeur est la mesure de la quantité de lumière capable de traverser une surface ou un matériau, ce qui permet de distinguer clairement les objets situés derrière lui. Cette propriété est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre et elle varie en fonction de la longueur d'onde de la lumière.

Selon la transmission, on peut distinguer trois types de matériaux : transparents, translucides et opaques [4, 5]:

- Un matériau transparent présente une transmission élevée, ce qui permet de lire facilement du texte à travers son épaisseur même à de grandes distances (voir la **Figure 1** à droite).
- Les matériaux translucides ont une transmission moyenne, le texte translucide est flou (voir **Figure 1**, à gauche). Le degré de visibilité à travers un matériau translucide dépend de la quantité de lumière diffusée, absorbée et réfléchié par le matériau.
- Les matériaux opaques se caractérisent par une faible transmission, de sorte que la majeure partie de la lumière est réfléchié ou absorbée.

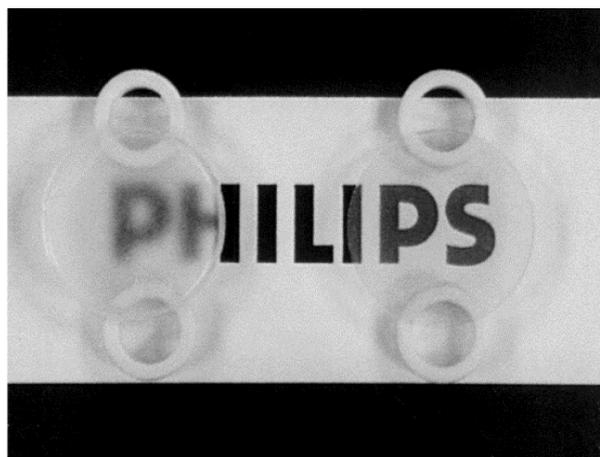


Figure 1. – Illustration d'un alumine polycristalline dite transparente (à droite) et translucide (à gauche) [6]

1.2. Interactions rayonnement – matière

D'après Einstein, la lumière peut être définie comme une onde électromagnétique de fréquence ν ou sous forme de faisceau de photons, qui transmettent une quantité d'énergie E (eV) [7]:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Avec h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), c la célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s) et λ la longueur d'onde associée au photon (nm).

L'interaction entre la lumière et la matière peut donner lieu à divers phénomènes tels que la transmission, la réflexion, l'absorption et la diffusion [8]. Ces phénomènes sont illustrés schématiquement sur la **Figure 2**. La somme des intensités de ces phénomènes est égale à l'intensité du rayonnement monochromatique qui s'applique au matériau (I_0) :

$$I_0 = I_T + I_R + I_D + I_A \quad (2)$$

Où I_T , I_R , I_D , I_A sont respectivement l'intensité transmise, réfléchie, diffusée et absorbée.

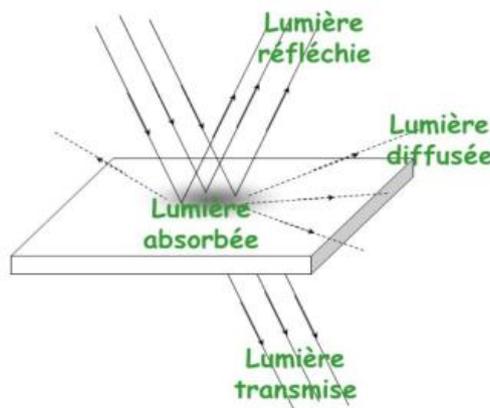


Figure 2. – Les phénomènes qui peuvent se produire lorsqu'une lumière frappe un objet [8].

i) Phénomène de transmission

Quand la lumière pénètre un matériau idéal sans diffusion ni absorption, et qu'il possède des faces parallèles lisses et planes, les seules pertes de transmission sont les réflexions des deux surfaces extérieures du matériau. La transmittance maximale T_{max} peut être exprimée de la manière suivante [9]:

$$T_{\max} = \frac{2}{n + 1/n} \quad (3)$$

Où n : indice de réfraction du matériau

La transmission est influencée par l'indice de réfraction du matériau traversé, ce qui signifie que les matériaux ayant une transmission plus élevée ont également un indice de réfraction plus faible. En outre, la transparence réelle d'un matériau peut être définie comme le rapport de l'intensité du rayonnement transmise sur l'intensité incidente (I_T/I_o). La transmission réelle RIT est liée à la transmission maximale par la relation suivante [10] :

$$RIT = \frac{2n}{n^2 + 1} e^{-\gamma e} \quad (4)$$

Où e est l'épaisseur de l'échantillon, et γ un coefficient de perte au sein du matériau. Ces pertes sont dues aux phénomènes de diffusion et ou absorption de la lumière.

ii) Phénomène de réfraction

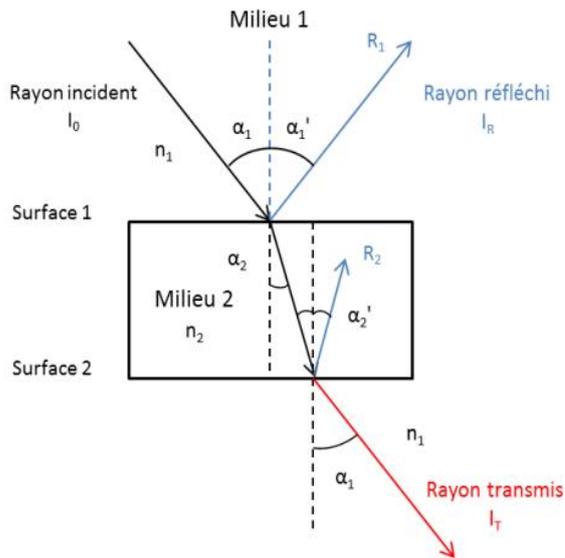
La réflexion de la lumière se produit lorsqu'une interface d'un matériau réfléchit la lumière au lieu de la traverser [6]. Ce phénomène résulte du changement d'indice de réfraction lors du passage d'un milieu à un autre (**Figure 3**). Pour une incidence normale du rayonnement ($\alpha_i = 0$) sur une surface de matériau transparent, la réflexion spéculaire R est liée à l'indice de réfraction par l'équation suivante [4] :

$$R = \left(\frac{1 - n}{1 + n} \right)^2 \quad (5)$$

En plus de la réflexion des deux surfaces, il est possible de voir des réflexions multiples au sein du matériau [6]. La réflexion totale R_S est représentée par la relation suivante :

$$R_S = \frac{2R}{1 + R} \quad (6)$$

Avec : R la réflexion d'une surface sous incidence normale



e : épaisseur du matériau

n_1 : indice de réfraction de l'air

n_2 : indice de réfraction du matériau

α_1 : angle d'incidence (air/ matériaux)

α_1' : angle de réflexion

α_2 : angle de réfraction

α_2' : angle d'incidence (matériaux/air)

I_0 : intensité incidente

I_R : intensité réfléchie

I_T : intensité transmise

Figure 3. – Illustration des phénomènes qui se produisent lorsque l'onde électromagnétique traverse un matériau transparent [4]

iii) Phénomène d'absorption

Les phénomènes d'absorption se caractérisent par la réduction de l'énergie de l'onde électromagnétique qui traverse le matériau, Cela se produit lorsque l'onde interagit avec les composants fondamentaux de la matière, tels que les électrons ou les noyaux atomiques, lors de sa traversée [10].

La transparence du matériau dépend de la longueur d'onde. Un matériau est dit transparent dans le domaine visible (400-800 nm) si sa transmission dans ce domaine de longueurs d'onde est limitée par deux facteurs principaux[4, 9] :

- I. **Le band gap optique**, qui représente l'énergie minimale nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Les matériaux transparents dans la région visible ont une bande interdite optique supérieure à 3,1 eV (équivalent à l'énergie d'un photon associé à une onde λ de 400 nm). Cela signifie qu'il s'agit généralement d'isolants ou de semi-conducteurs.
- II. **L'absorption multi-phonon**, est le phénomène qui se produit lorsque le rayonnement est absorbé par les liaisons chimiques du matériau et leurs harmoniques. Les atomes de la liaison ont une masse proportionnelle à la longueur d'onde d'absorption.

Par conséquent, les matériaux plus légers présentent une plage de transparence plus restreinte dans l'infrarouge par rapport aux matériaux plus lourds.

L'intensité absorbée par le matériau dépend également de son épaisseur. En prenant en considération les processus d'absorption, on peut définir la transmission limite comme suit :

$$T_{lim} = (1 - R_s) \cdot e^{-\beta \cdot e} \quad (7)$$

Avec R_s , le coefficient de réflexion total ; β , le coefficient d'absorption et e , l'épaisseur du matériau.

iv) Phénomène de diffusion

Les phénomènes de diffusion de la lumière sont caractérisés par un changement de direction de la lumière incidente lorsqu'elle sort d'un matériau (voir **Figure 4**). De plus, il existe de multiples sources de diffusion de la lumière, notamment la porosité, les secondes phases, les joints de grains et la rugosité de la surface d'entrée, l'augmentation de ces sources de diffusion entraîne une diminution de la transmission du matériau [11]. Donc, on peut calculer la transmission en ligne d'un matériau en utilisant l'équation suivante :

$$RIT = (1 - R_s) \cdot e^{-(\beta + \gamma) \cdot e} \quad (8)$$

Avec γ , le coefficient de diffusion totale du matériau correspond à la somme des coefficients de toutes les sources de diffusion de la lumière :

$$\gamma = \gamma_{pore} + \gamma_{gb} \quad (9)$$

Où γ_{pore} et γ_{gb} sont les coefficients de diffusion correspondant respectivement à la porosité et aux joints de grains.

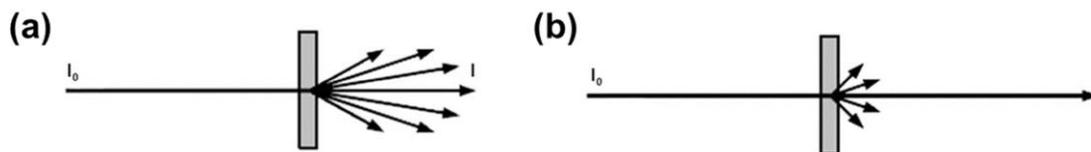


Figure 4. – Illustration du phénomène de diffusion d'alumine avec (a) diffusion élevée et faible transmission réelle et (b) faible diffusion et transmission réelle élevée [6]

2. Transparence des céramiques polycristallines

2.1. Types de céramiques transparentes

Comme souligné dans la première partie de ce chapitre, pour être un matériau transparent, il doit pouvoir transmettre la lumière sans l'absorber ni la diffuser, sinon il sera translucide ou opaque. Les matériaux optiques les plus couramment utilisés dans l'industrie aujourd'hui sont les monocristaux et les verres. Cependant, bien que les verres soient transparents dans le domaine visible, ils présentent une absorption importante dans le domaine infrarouge. De plus, leur point de fusion est très bas, ce qui les rend inadaptés aux températures élevées, les propriétés mécaniques et physico-chimiques du verre sont donc plutôt médiocres. Les monocristaux, quant à eux, offrent d'excellentes propriétés optiques et une large plage de transparence, couvrant du domaine ultraviolet à l'infrarouge [11]. Cependant, ces matériaux sont souvent très coûteux à produire, et la fabrication de monocristaux présentant des formes complexes est particulièrement difficile. Ces contraintes limitent considérablement leur production et restreignent leur gamme d'applications.

Il est donc important de trouver d'autres alternatives adaptées. Dans ce contexte, les céramiques polycristallines transparentes pourraient être candidates potentielles car elles peuvent offrir une combinaison très intéressante telles que des performances mécaniques élevées, de bonnes propriétés optiques, une facilité de mise en forme et la possibilité d'une production à grande échelle [1, 12]. De plus, ces matériaux présentent une bonne résistance thermique, une grande inertie chimique et un taux de dopage en ions actifs élevé. Ils sont également optiquement isotropes et possèdent une large plage de transmission UV-Visible-IR. En raison de ces propriétés physiques, optiques, chimiques et mécaniques favorables, les céramiques transparentes peuvent être utilisées dans une large gamme d'applications [13]. Ils sont essentiels pour les applications exposées à des contraintes mécaniques et thermiques extrêmes et nécessitent en même temps des propriétés optiques. Les développements récents ont mis l'accent sur l'utilisation des céramiques transparentes comme matériaux de blindage pour des applications militaires et civiles, ainsi que pour des dômes à haute température. Elles sont également explorées pour de nouveaux dispositifs optoélectroniques et laser [2, 14].

Les premières recherches sur les céramiques polycristallines transparentes remontent à 1950. À cette époque, Coble a commencé à explorer la possibilité de produire de l'alumine polycristalline transparente (appelé Lucalox). Ce matériau a ensuite été utilisé comme lampe à

vapeur de sodium [15, 16]. Cependant, ces premiers efforts se sont heurtés à des défis qui ont limité la transparence des céramiques obtenues. Mais ces premières études ont jeté les bases du développement ultérieur des céramiques polycristallines. Depuis, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur le développement de céramiques transparentes présentant une bonne qualité optique. Diverses céramiques transparentes oxydes et non oxydes telles que MgO, CaF₂, MgAl₂O₃, YAG, PLZT et ZnSe ont été préparées avec succès [17-21]. Par la suite, les études sont basées sur la maîtrise des méthodes de fabrication de ces céramiques en développant des techniques de frittage spécifiques, telles que le frittage sous vide, la haute pression (HP) et la pression isostatique à chaud (HIP), le frittage par plasma étincelant (SPS) et le frittage par micro-ondes. Ces techniques visent à diminuer la densité des défauts et à améliorer la transparence des céramiques polycristallines. De nos jours, Les céramiques polycristallines transparentes constituent un domaine de recherche et développement dynamique, avec un intérêt croissant pour leur utilisation dans les nouvelles technologies telles que les écrans transparents, les dispositifs d'éclairage et les applications photovoltaïques. L'amélioration des propriétés optiques, mécaniques et thermiques de ces matériaux continue d'être au centre des recherches afin d'ouvrir de nouvelles possibilités d'application.

Les céramiques transparentes les plus fréquemment mentionnées dans la littérature sont : l'alumine polycristalline Al₂O₃[22-24], le grenat d'alumine yttré Y₂Al₅O₁₂ (YAG) [20, 25, 26], l'oxynitrure d'aluminium AlN_xAl₂O₃(1-x) (ALON) [27-29], le spinelle MgAl₂O₄ [30-32], le PLZT ferroélectrique tétraédrique [33-35], et zircon (ZrO₂) [36-38]. On retrouve les caractéristiques comparées de ces matériaux dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. – Les propriétés de différentes céramiques transparentes [39]

Céramique	Formule chimique	Structure cristalline	Masse volumique (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Module d'Young (GPa)	Dureté Vickers (kg/mm ²)	Indice de réfraction
Oxide simple : <ul style="list-style-type: none"> • Alumine • Zircon 	Al ₂ O ₃ ZrO ₂	Rhomboédrique Cubique	3,95 5,68	2072 2715	400 200	1370 (1000) 990	ne= 1.758 no= 1.766 2.159
Oxides complexes : <ul style="list-style-type: none"> • YAG • Spinnelle • Mullite 	Y ₂ Al ₅ O ₁₂ MgAl ₂ O ₄ Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Cubique Cubique Orthorhombique	3,54 3,58 3.11–3.26	1940 2135 1840	280 276 91-220	135(200) 140(1000) 1750	1.829 1.715 nx = 1.642 ny = 1.644 nz = 1.654
Céramiques non oxides : <ul style="list-style-type: none"> • AlON • Nitrure d'aluminium 	AlN _x Al ₂ O _{3(1-x)} AlN	Cubique Wurtzite	3.69 3.26	2150 2200	334 302-348	1800 3.5-4 (Mohs)	1.79 ne = 2.13 no = 2.20
Sesquioxydes : <ul style="list-style-type: none"> • Ytria • Magnésie 	Y ₂ O ₃ MgO	Cubique Cubique	5.01 3,58	2430 2850	173 310	875 690(600)	1.92 1.735

2.2. Conditions requises pour la transparence dans une céramique polycristalline

Les céramiques polycristallines étant composées de nombreux grains cristallins de tailles et de formes variables, ces matériaux peuvent également contenir des pores entre les grains et la phase secondaire. Les divers défauts qui causent des pertes de transmission de la lumière dans une céramique polycristalline sont présentés dans la **Figure 5**. Ces défauts incluent la rugosité de surface, la porosité, les joints de grains, les impuretés et les phases secondaires qui ont des indices de réfraction différents de ceux du matériau. Il est donc essentiel d'éviter autant que possible ces défauts causés principalement par les conditions d'élaboration (synthèse des précurseurs et frittage).

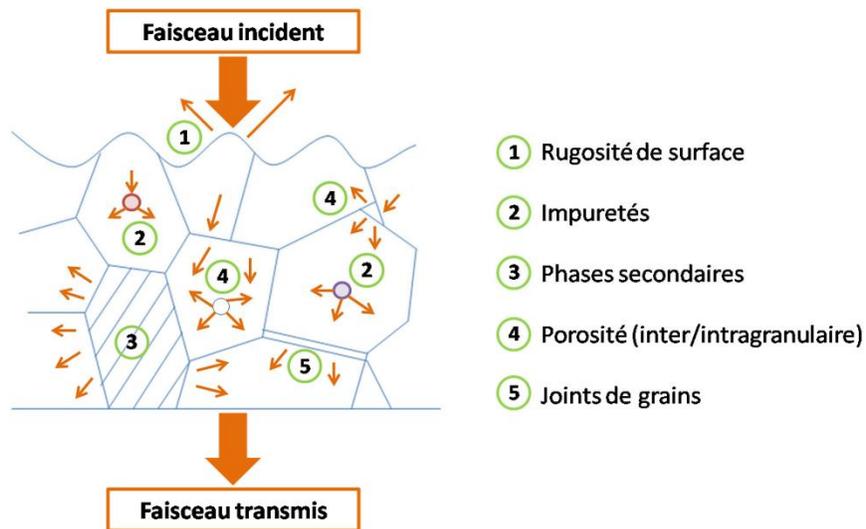


Figure 5. – Défauts à l'origine des pertes de transmission dans une céramique polycristalline [40]

a) Porosité

L'une des principales causes de diffusion de la lumière dans les céramiques polycristallines est la porosité, en raison de la différence d'indice de réfraction entre le pore ($n \approx 1$ pour l'air) et celui de céramique ($n \approx 1,73$ pour le spinelle [41]). Cela entraîne une perte de transmission optique due à la diffusion liée à la porosité résiduelle au sein de la céramique.

Selon Apetz et al. [6], en prenant en compte la forme sphérique de la porosité, un modèle a été développé pour calculer le coefficient de diffusion par les pores (γ_{pore}) en fonction de la porosité totale du matériau \mathbf{P} en utilisant la relation suivante :

$$\gamma_{\text{pore}} = \frac{\mathbf{P}}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} \cdot C_{\text{sca,pore}} \quad (10)$$

Où r_p rayon moyen des pores et $C_{\text{sca,pore}}$, le coefficient de diffusion d'un pore seul

Les variations de la transmission optique du spinelle MgAl_2O_4 en fonction du diamètre du pore résiduel et des taux de porosité variés (de 0,02 à 0,5%) sont représentées dans la **Figure 6** [42].

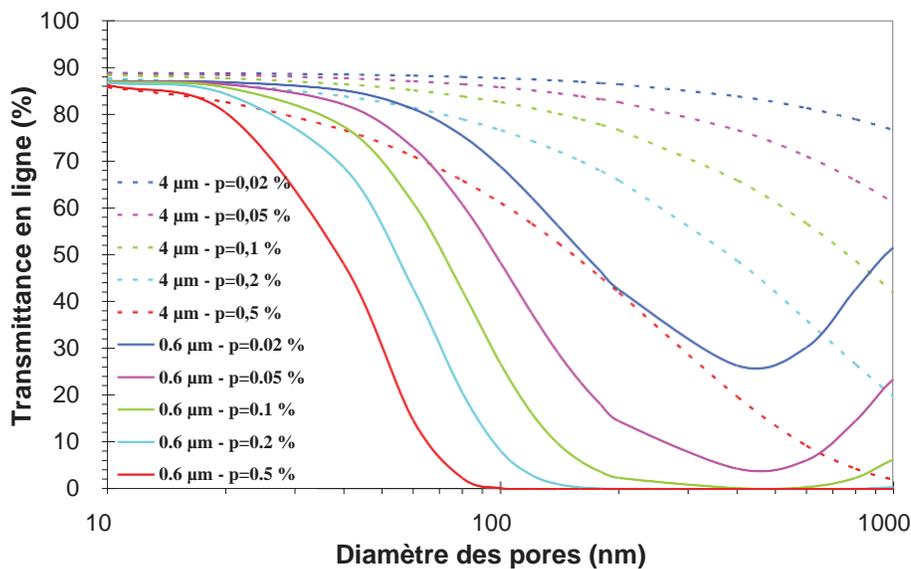


Figure 6. – Influence du diamètre des pores sur la RIT d'un spinelle en fonction de la longueur d'onde et du taux de porosité [42]

Selon les données de la **Figure 6**, il est clair que lorsque le diamètre des pores se rapproche de la longueur d'onde incidente, la présence de porosité a un impact notable sur la transmission de la lumière. C'est pourquoi la diminution de la transmission est plus prononcée dans la région visible que dans la région infrarouge, quel que soit le taux de porosité. De plus, la perte de transmission augmente à mesure que le taux de porosité augmente. Par exemple, pour des pores de diamètre inférieur à 50 nm et un faible taux de porosité, le spinelle reste transparent, mais la transmission diminue à mesure que le taux de porosité augmente. Lorsque le taux de porosité est très faible (0,02%) et que le diamètre des pores est de l'ordre de la longueur d'onde incidente, la transmission

diminue jusqu'à un minimum puis augmente à nouveau, en raison de la diminution du nombre des pores.

Dans le cas des longueurs d'onde plus élevées, comme dans l'infrarouge, la perte de transmission est notable lorsque les pores sont de grande taille et que le taux de porosité est élevé [43]. Pour résumer, afin d'obtenir des céramiques polycristallines de bonne qualité optique, il sera nécessaire de produire des céramiques avec une porosité extrêmement faible (< 0,01%), une distribution fine de celle-ci et une taille de pores extrêmement faible (< 50 nm) [6, 43].

b) Joints de grains

Les céramiques présentent une structure anisotrope, tel que l'alumine, où la diminution de la transmission optique est attribuable au phénomène de biréfringence. Ce dernier se caractérise par des indices de réfraction qui varient selon les différentes directions cristallographiques. Le coefficient de diffusion aux joints de grains est ainsi défini comme suit [6]:

$$\gamma_{gp} = 3 \cdot \frac{\pi^2 r}{\lambda_0^2} \Delta n^2 \quad (11)$$

Avec : r , rayon moyen des grains

Δn , la différence d'indices de réfraction entre les grains

λ_0 , la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide

D'après les conclusions de Yoshimura [44] concernant un matériau biréfringent tel que l'alumine, il est observé que la transmission optique augmente proportionnellement à la taille des grains. Cette augmentation est due à la réduction du nombre de joints de grains rencontrés par le faisceau lumineux incident (voir **Figure 7**). Ainsi, pour minimiser la diffusion de la lumière aux joints de grains, il est nécessaire de contrôler la microstructure du matériau. Cela signifie que la taille des grains doit soit être augmentée afin de limiter le nombre de joints de grains, soit être réduite au maximum pour des tailles de grains inférieures à environ 3 μm .

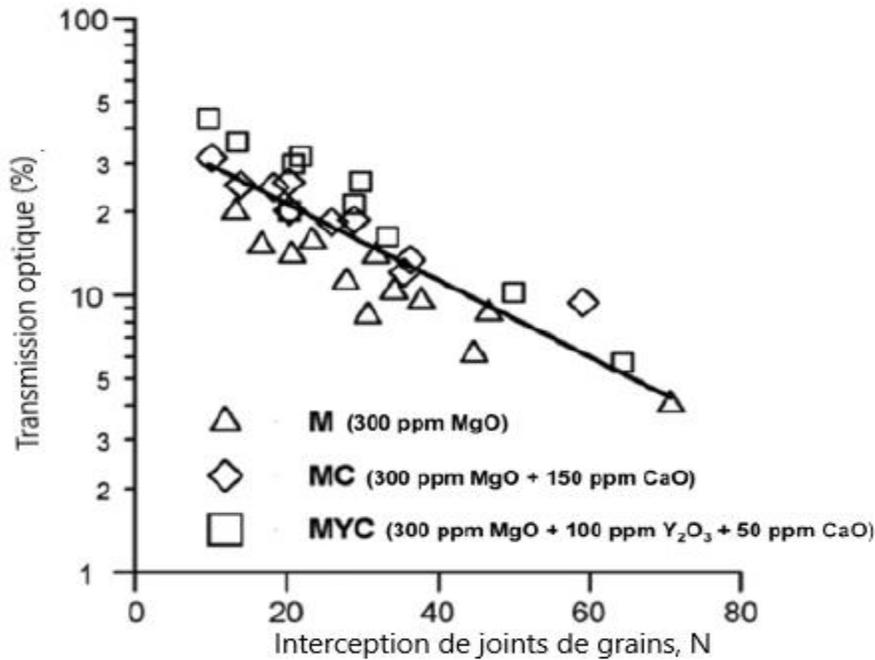


Figure 7. – Illustration de la variation de transmission en ligne en fonction du nombre de joints de grains rencontrés par le rayon incident [44]

Pour les céramiques présentant des structures cristallines optiquement isotropes, telles que le spinelle $MgAl_2O_4$, les joints de grains ont une contribution minimale à la diffusion dans les longueurs d'onde Vis/IR. Ceci est attribuable à leur faible épaisseur, inférieure à 5 nm, ainsi qu'à leur faible déviation n [45].

c) Taille des grains

La diffusion de la lumière due à la taille des grains exerce une influence notable sur la diminution de la transmission de la lumière dans les céramiques polycristallines de structure non cubique, en raison de leur biréfringence. En générale, les céramiques à structure non cubique, présentent une transparence moindre que les céramiques à structure cubique, et leur transparence est principalement influencée par la taille des grains [39].

D'après les recherches menées par Wen et ses collègues [46], ils ont étudié l'effet de la biréfringence sur la transmission de la lumière dans les céramiques polycristallines. Leur analyse, illustrée dans la **Figure 8**, révèle que dans les céramiques polycristallines de structure non cubique, telles que le fluorure de magnésium (MgF_2 , tétragonal) et l'alumine (Al_2O_3 , hexagonale compacte), la

transmission de la lumière diminue proportionnellement à l'augmentation de la taille des grains. Cette diminution est particulièrement marquée pour le MgF_2 , qui a la biréfringence la plus élevée ($Dn \text{ max} = 0,012$), tandis que la transmission du MgAl_2O_4 demeure presque constante en raison de sa structure cubique non biréfringente ($Dn \text{ max} = 0$). L'alumine présente un comportement intermédiaire ($Dn \text{ max} = 0,008$).

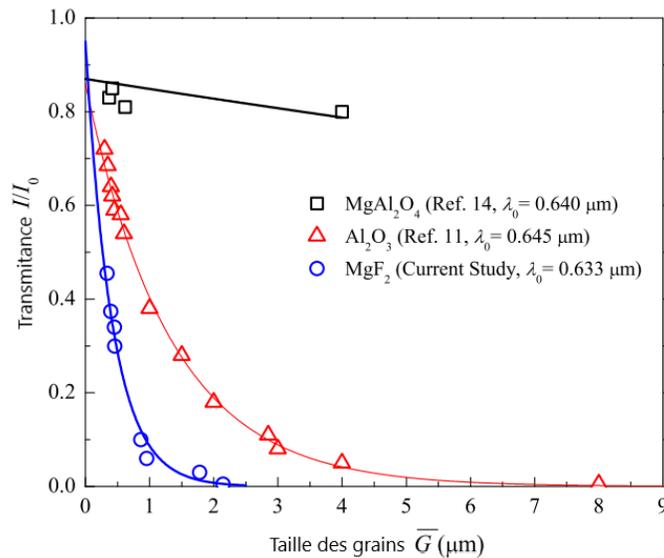


Figure 8. – Variations de la transmission du MgAl_2O_4 polycristallin, Al_2O_3 et MgF_2 en fonction de la taille des grains aux longueurs d'onde indiquées [46]

La **Figure 9** illustre l'impact de la taille des grains, avec plusieurs scénarios à considérer :

- Lorsque la taille des grains est nettement inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident, la diffusion de la lumière augmente.
- Si la taille des grains est de l'ordre de la longueur d'onde incidente, la diffusion atteint son maximum.
- Pour des grains bien plus grands que la longueur d'onde incidente, la diffusion de la lumière diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante pour des tailles de grains encore plus importantes par rapport à la longueur d'onde.

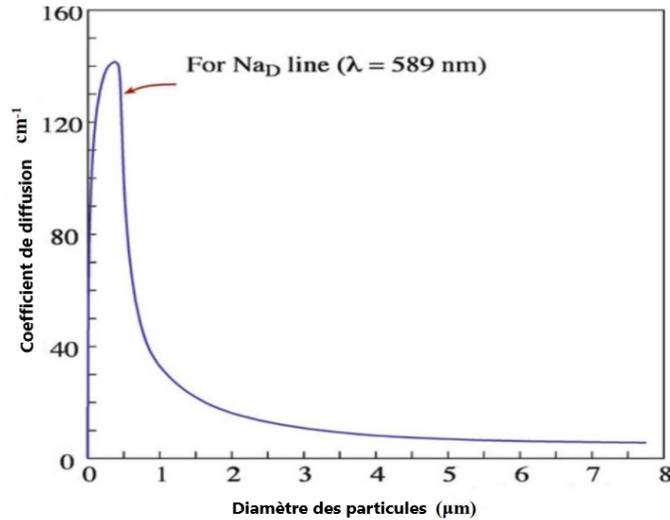


Figure 9. – L'effet des variations de taille des grains des céramiques transparentes (Al_2O_3) sur la diffusion de la lumière [39]

d) Seconde phase

Si une céramique polycristalline possède une deuxième phase, celle-ci peut entraîner une diffusion de la lumière en raison de la différence d'indice entre la matrice et cette seconde phase. Ces phases secondaires sont provoquées par l'ajout de grandes quantités d'additifs ou la présence d'impuretés dans la poudre de départ. Ces impuretés peuvent être plus nocives car de très faibles concentrations d'impuretés dans le matériau peuvent entraîner une opacité totale [45, 47]. Une grande prudence doit être exercée lors du processus de frittage, car la contamination est favorisée à haute température [48]. Ainsi, afin de limiter la diffusion aux phases secondaires, il est essentiel d'utiliser des précurseurs de haute pureté. De plus, lors de l'ajout d'un dopant ou d'un agent de frittage, il est impératif que ces additifs soient présents en quantités très faibles, de manière à ce qu'ils se dissolvent complètement dans la phase principale sous forme de solution solide.

Le coefficient de diffusion de la seconde phase est exprimé par [49]:

$$Y_{\text{dopant}} = \frac{\langle \text{ppmw} \rangle_{\text{dopant}} \cdot \rho_{\text{matrice}}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{dopant}}^3 \cdot \rho_{\text{dopant}}} \cdot C_{\text{sca,dopant}} \quad (12)$$

Avec,

$\langle \text{ppmw} \rangle_{\text{dopant}}$: la concentration de dopant introduite en ppm massique ;

ρ_{matrice} : la masse volumique théorique du matériau étudié ;

r_{dopant} : le rayon moyen des particules de seconde phase, supposées sphériques ;

ρ_{dopant} : la masse volumique théorique de la seconde phase

$C_{\text{sca,dopant}}$: la section efficace de diffusion d'une particule seule.

e) Etat de surface

La rugosité de la surface du matériau peut entraîner une diffusion de la lumière. Pour atténuer ce problème, un polissage fin est utilisé pour améliorer l'aspect des céramiques transparentes [50]. Habituellement, plusieurs méthodes de polissage sont disponibles.

Pour résumer les paragraphes ci-dessus, la clé pour obtenir des céramiques transparentes réside dans l'élimination de tout élément susceptible de provoquer la diffusion de la lumière. Pour ce faire, les critères suivants doivent être respectés [5, 12, 51, 52] :

- Utilisation de matières premières d'une pureté élevée et prévention de la contamination lors du processus d'élaboration.
- Polissage des surfaces jusqu'à obtenir un aspect miroir afin de minimiser toute diffusion à la surface.
- Minimisation de la porosité (< 0,1 %) avec des pores de taille ≤ 50 nm.
- Absence de seconde phase ou de précipité, ainsi que les joints de grains doivent être propres.
- Réduction de la taille des grains avec une distribution uniforme.
- Une structure cristalline isotrope.
- Élaboration d'échantillons de faible épaisseur.

2.3.Applications de la céramique optique

La céramique optique, en raison de ses propriétés uniques telles que la transparence, la résistance et la stabilité thermique, trouve diverses applications dans plusieurs domaines. Voici quelques-unes des applications les plus courantes :

a. Éclairage

Pour les applications d'éclairage où la transmission de la lumière, la résistance thermique et la durabilité sont importantes, la céramique transparente est un matériau fascinant. Elle est très utile pour les lampes à faisceau focalisé à arc court avec plusieurs charges fonctionnant à des températures extrêmement élevées [12]. L'alumine polycristalline translucide dopée avec des additifs à base de magnésie, a été largement utilisée dans l'industrie de l'éclairage depuis de nombreuses années. Elle a permis la conception et l'utilisation de lampes à sodium à haute pression [53].

En raison de la nature translucide de l'alumine, des lampes aux halogénures métalliques avec des tubes d'alumine translucides cylindriques [54] ou rondes [55] ont été introduites pour des applications d'éclairage général à lumière blanche dans les années 1990. Ces dernières années, d'autres céramiques transparentes telles qu' AlON , YAG, Y_2O_3 et Dy_2O_3 ont également été explorées pour des applications d'enveloppe de lampes à projecteur améliorées [11].

b. Laser

Les céramiques optiques sont utilisées pour fabriquer des composants optiques pour lasers tels que des cavités laser, des résonateurs et des guides d'ondes. Ils sont idéaux pour ces applications en raison de leur haute pureté et transparence, qui permettent une transmission efficace de la lumière laser.

Les céramiques ont été utilisées dans les lasers dès les années 1960, mais c'est dans les années 1990 que Akio Ikesue et al. ont développé des céramiques Nd: YAG extrêmement transparentes [20]. Ces lasers Nd: YAG ont démontré une efficacité d'oscillation élevée et une qualité de faisceau satisfaisante, surmontant les défis techniques et économiques associés aux monocristaux.

Les recherches se sont également concentrées sur d'autres matériaux céramiques pour les lasers, comme le Sc_2O_3 , le Y_2O_3 et le Lu_2O_3 , qui montrent des performances prometteuses pour les lasers haute puissance. Des expériences ont révélé des rendements élevés en termes de puissance de sortie et d'efficacité de pente, dépassant parfois les performances des lasers Nd^{3+} : YAG [56], [57].

c. Armure transparente

Les blindages transparents sont des matériaux conçus pour offrir une protection tout en permettant une vision à travers eux. Ces matériaux sont fréquemment utilisés dans diverses applications, telles que les casques balistiques et les visières pour la protection du personnel, les fenêtres pour les véhicules blindés terrestres et les voitures, ainsi que le pare-brise et les fenêtres d'observation pour les avions. Traditionnellement, le verre balistique et les composites multicouches de verre avec du polycarbonate (PC) sont utilisés pour fabriquer des blindages transparents. Cependant, ces matériaux présentent des limites en termes de propriétés mécaniques et leur poids élevé. Afin de remédier à ces défis, les céramiques transparentes, telles que le monocristal de saphir, l'oxynitride d'aluminium (AlON) [58] et le spinelle d'aluminate de magnésium [59], sont devenues des alternatives attrayantes. Ces céramiques offrent une transparence élevée ainsi qu'une résistance et une dureté supérieures, ce qui les rend idéales pour les applications de blindage transparent, notamment les armures, les dômes pour les systèmes d'armes, les fenêtres haute température, les fenêtres infrarouges et les fenêtres électromagnétiques avancées.

d. Systèmes optiques

Les céramiques optiques peuvent également être utilisées dans la fabrication de composants optiques pour les systèmes d'imagerie et de détection, tels que les lentilles, les prismes et les filtres optiques. En effet, certaines céramiques cristallines présentent des indices de réfraction plus élevés que ceux des verres conventionnels. En outre, elles offrent une plus grande résistance aux rayures et aux chocs, ce qui en fait des choix attrayants pour les systèmes optiques utilisés dans les appareils photo numériques et les téléphones mobiles.

L'adoption de ces nouveaux matériaux transparents à haute indice de réfraction dans les systèmes optiques ouvre de nouvelles perspectives pour l'industrie des appareils photo numériques et des téléphones mobiles, permettant la conception de produits plus performants et plus compacts pour

répondre aux besoins des consommateurs en matière de photographie et de communication visuelle [12].

e. Application biomédicale

Les matériaux céramiques transparents jouent un rôle crucial dans diverses applications biomédicales en raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles, de leur biocompatibilité et de leur résistance à la corrosion, ce qui les rend adaptés à une gamme diversifiée d'usages, de la chirurgie aux dispositifs d'imagerie médicale avancés. Voici quelques exemples :

1. **Implants chirurgicaux** : Les céramiques transparentes telles que l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (Y-TZP) et l'alumine (Al_2O_3) sont utilisées dans la fabrication d'implants chirurgicaux, tels que les prothèses dentaires et les implants orthopédiques. Leur transparence optique permet une meilleure visualisation des tissus environnants lors de la chirurgie, tandis que leur biocompatibilité réduit le risque de réaction allergique ou de rejet [60].
2. **Brackets orthodontiques** : la céramique transparente $MgAl_2O_4$ possède des performances mécaniques/optiques et physico-chimiques très actives nécessaires aux brackets orthodontiques soumis à des contraintes thermiques, à la résistance à la corrosion et aux attaques biologiques vivo [61].
3. **Lentilles intraoculaires** : Les céramiques transparentes sont également utilisées dans la fabrication de lentilles intraoculaires (LIO), qui sont des lentilles artificielles implantées dans l'œil pour corriger la vision après une chirurgie de la cataracte ou pour traiter d'autres problèmes de vision comme la myopie, l'hypermétropie ou l'astigmatisme. Le saphir synthétique et l'alumine transparente offrent une excellente transmission optique, une biocompatibilité élevée et une résistance aux rayures, ce qui en fait des choix idéaux pour les implants oculaires.
4. **Guides d'ondes optiques pour la thérapie laser** : Certains matériaux céramiques transparents, tels que le grenat d'aluminium et d'yttrium dopé au néodyme (Nd:YAG), sont utilisés comme guides d'ondes optiques dans les systèmes de thérapie laser. Leur transparence optique permet de diriger précisément le faisceau laser vers la zone ciblée du corps pour des traitements médicaux spécifiques.

f. Autres applications

Les céramiques optiques trouvent une large gamme d'applications au-delà de celles mentionnées précédemment. Voici quelques domaines supplémentaires où elles sont utilisées :

1. **Capteurs** : Les céramiques optiques peuvent être utilisées dans une variété de capteurs, tels que les capteurs de pression, de température, de gaz ou de liquides. Leurs propriétés optiques et leur résistance aux conditions environnementales en font des choix attractifs pour les applications de capteurs nécessitant une haute performance et une durabilité.
2. **Émetteurs infrarouges** : Les céramiques optiques peuvent être utilisées comme matériaux de substrat pour les émetteurs infrarouges, notamment dans les applications de vision nocturne, de surveillance thermique et de détection de chaleur. Leur transparence dans les longueurs d'onde infrarouges permet un transfert efficace de la chaleur ou de la lumière infrarouge.
3. **Énergie solaire** : Les céramiques optiques peuvent être utilisées dans les systèmes de concentration solaire pour maximiser l'absorption de la lumière solaire. Leur haute transmittance optique et leur résistance à la chaleur les rendent adaptées à une utilisation dans les réflecteurs solaires, les lentilles de concentration et autres composants optiques pour les applications solaires.
4. **Applications spatiales et aérospatiales** : En raison de leur résistance aux températures extrêmes et aux radiations, les céramiques optiques sont utilisées dans les applications spatiales et aérospatiales, telles que les télescopes spatiaux, les instruments d'observation de la terre et les systèmes de communication par satellite.

3. Les céramiques polycristallines : Spinnelle d'aluminate de magnésium

3.1. Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Le diagramme de phase du système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ a été décrit pour la première fois par Rankin et Mervin en 1916 [62]. Bien que ce modèle soit largement erroné, ce modèle a conservé son intégrité jusqu'à ce que des recherches plus approfondies menées par Alper et ses collègues en 1962 [63] aient porté sur la section $\text{MgO- MgAl}_2\text{O}_4$ du diagramme. Finalement, en 1992, Hallstedt a réévalué l'ensemble du système en utilisant un modèle thermodynamique qui était en relation avec les données expérimentales [64], et jusqu'à présent, leur diagramme est encore largement employé (Figure 10).

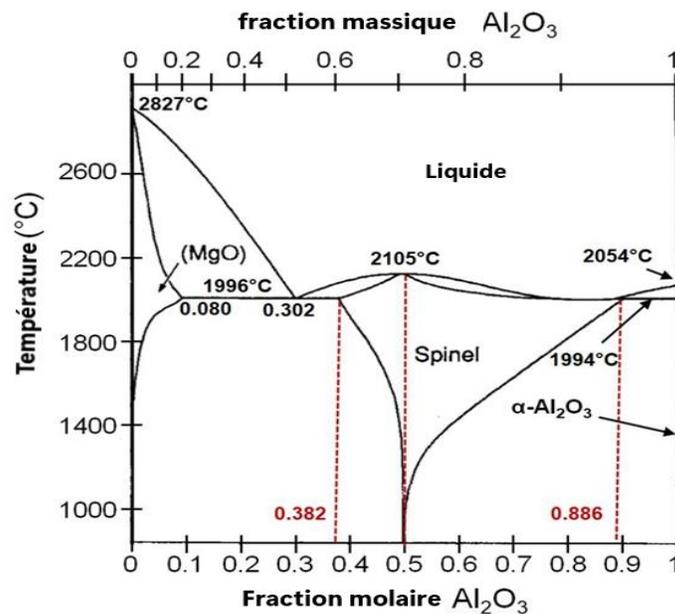


Figure 10. – Diagramme de phase $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$; les lignes pointillées rouges indiquent les limites thermodynamiques maximales des compositions de phase spinelle pure et de la composition stœchiométrique [41, 64]

Le diagramme de phase $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ montre qu'il y a une seule phase intermédiaire stable, à savoir le spinelle d'aluminate de magnésium (MgAl_2O_4). Ce spinelle est composé stœchiométriquement d'une solution solide de magnésie et d'alumine $\text{MgO.nAl}_2\text{O}_3$ ($0,8 < n < 3,5$), avec $n = 1$ pour la

céramique $MgAl_2O_4$ [65, 66]. De plus, la formation de cette phase nécessite une fraction molaire d'alumine de $x = 0,5$, ce qui conduit à l'observation de deux réactions eutectiques pour $x = 0,302$ et $x \approx 0,886$.

3.2. Structure spinelle d'aluminate de magnésium

Le spinelle d'aluminate de magnésium, $MgAl_2O_4$, est constitué de deux oxydes : l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Avant d'examiner en détail ce matériau, il est pertinent de comprendre brièvement la structure des oxydes binaires qui le constituent.

a) Structure du MgO

La structure cristalline de l'oxyde de Magnésium MgO est cubique à faces centrées CFC et elle se trouve dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (classé 225). Elle ressemble à celle du chlorure de sodium ($NaCl$) et peut être définie comme un empilement de deux réseaux CFC oxygène et magnésium imbriqués l'un dans l'autre, comme le montre la **Figure 11** [67], avec un paramètre de maille de $0,421 \text{ \AA}$. Cette organisation confère au MgO des caractéristiques telles qu'une liaison ionique puissante et une résistance à la chaleur élevée, ce qui en fait un matériau essentiel dans différents secteurs, notamment en tant que matériau réfractaire dans les industries métallurgique et céramique.

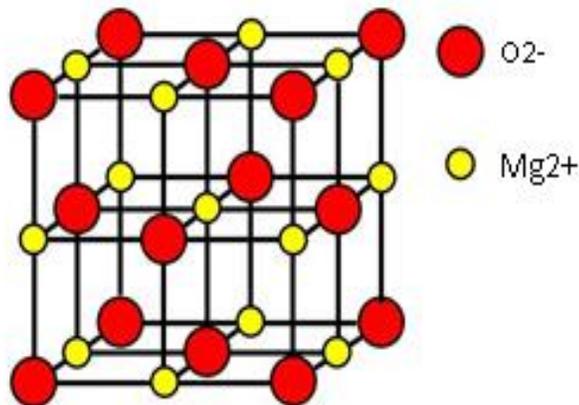


Figure 11. – Structure cristalline de MgO [5]

b) Structure Al_2O_3

L'alumine, également désignée sous le nom d'oxyde d'aluminium avec la formule chimique Al_2O_3 , peut présenter différentes structures cristallines stables ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et métastables ($\gamma, \delta, \theta, \kappa, \epsilon, \eta, \chi$), selon les conditions de formation et la température. Elle existe également à l'état amorphe. Voici une description des principales structures :

- **Alumine α (Corindon)** : Cette forme est la plus stable sur toute la plage de température, allant de la température ambiante jusqu'au point de fusion. Elle adopte une structure hexagonale compacte (hc) d'atomes de O^{2-} avec Al^{3+} occupent les deux tiers des sites octaédriques, comme le montre la **Figure 12** [68, 69]. Le corindon est une céramique très dure, caractérisée par un point de fusion élevé (2053°C), une excellente résistance thermique et électrique. Il est largement utilisé comme abrasif et matériau réfractaire [5].
- **Alumines métastables** : Ces structures sont considérées comme des phases de transition d'alumine à basse température. Elles peuvent être divisées en deux catégories principales : les polymorphes à basse température (γ, η, χ), qui adoptent généralement une structure cubique à faces centrées (CFC), et les polymorphes à haute température (δ, θ, κ), qui présentent des structures tétragonale, monoclinique ou orthorhombique [70, 71].

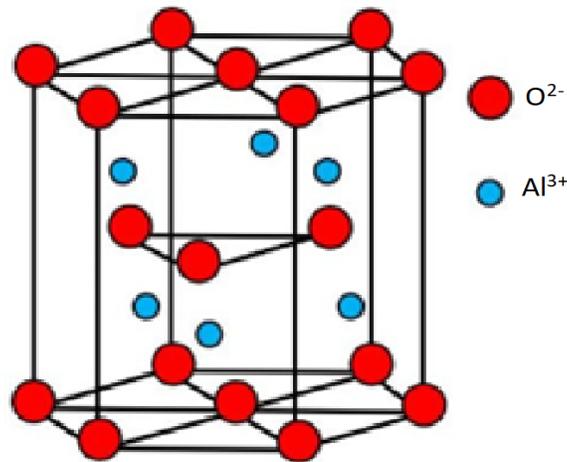


Figure 12. – Structure cristalline l'alumine alpha [5]

c) Structure spinelle

La première observation de la structure cristalline du spinelle de magnésium et d'aluminium remonte à 1915, grâce aux travaux de Bragg [72] et de Nishikawa [73]. Le spinelle $MgAl_2O_4$ présente une structure de réseau complexe, illustrée dans la **Figure 13**. La cellule unitaire du spinelle se compose de huit unités de formule $MgAl_2O_4$. Les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées de groupe spatial $Fd\bar{3}m$ (numéro 227) avec un paramètre de réseau $a = 8,0898 \text{ \AA}$ [74]. Cette structure est caractérisée par une coordination tétraédrique des ions magnésium avec l'oxygène et par une coordination octaédrique des ions aluminium avec l'oxygène. De plus, dans la maille unitaire, on trouve 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques. Néanmoins, Mg^{2+} ne représente que 1/8 des positions tétraédriques, tandis que Al^{3+} occupe la moitié des positions octaédriques [1, 75].

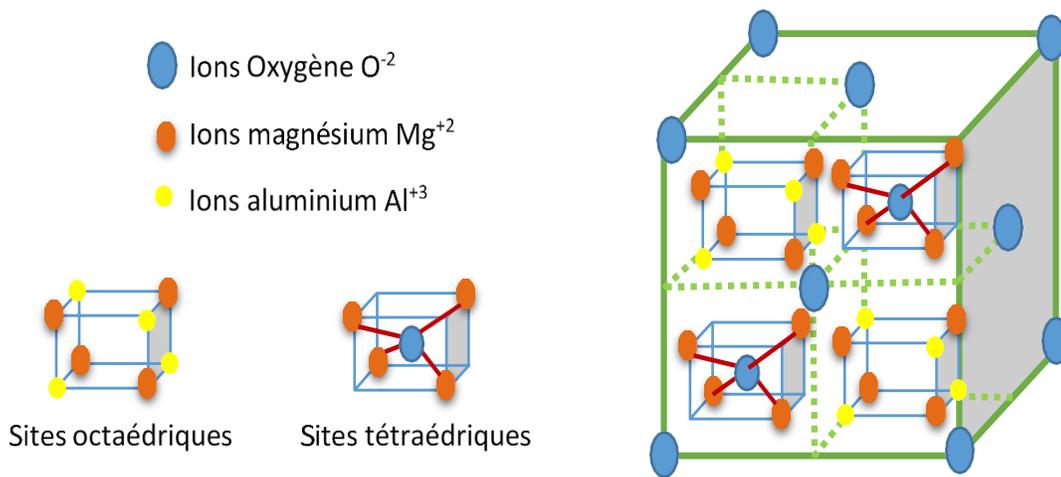


Figure 13. – Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ [76]

3.2. Les défauts intrinsèques

La **Figure 14** montre schématiquement les différents types de défauts intrinsèques présents dans la structure spinelle de l'aluminate de magnésium [41, 45] :

- Lacune en magnésium (V_{Mg}^{2-}), lacune en aluminium (V_{Al}^{3-}) et lacune en oxygène (V_O^{2+})
- Le défaut Schottky se caractérise par la coexistence de lacunes cationiques et anioniques, ce qui neutralise la charge.

- Les défauts Antisites impliquent soit un ion aluminium occupant le site du magnésium (Al_{Mg}^+), soit un ion magnésium occupant le site de l'aluminium (Mg_{Al}^-), ces défauts présentant une charge électrique en raison de la différence de valence entre les deux cations. La neutralisation de la charge n'intervient que lorsque les deux types d'Antisites sont simultanément présents dans la structure.
- Défaut de Frenkel se produit lorsqu'un atome se déplace de sa position normale vers une position interstitielle, On peut observer l'ion interstitiel en aluminium (Al_i^{3+}), ion interstitiel magnésium (Mg_i^{3+}) et ion interstitiel oxygène (O_i^{2-}).

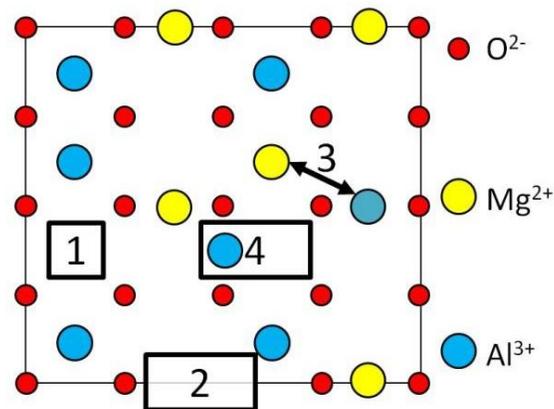


Figure 14. – Schéma des défauts intrinsèques du spinelle : (1) est une lacune Al^{3+} , (2) est un défaut de Schottky formé par la combinaison de lacunes Mg^{2+} et O^{2-} , (3) est un défaut antisite et (4) est un défaut de Frenkel [5]

3.4. Synthèse du MgAl_2O_4

Pour la production de poudres de spinelle de magnésium et d'aluminium, de nombreux précurseurs et méthodes ont été employés, mais les matériaux obtenus ne sont pas toujours adaptés à la densification en céramiques transparentes. On peut généralement classer les différentes techniques en deux catégories : la réaction en phase solide (synthèses à haute température) et les voies chimiques en solution douce (synthèses à basse température) [41].

i. Réaction à l'état solide

Étant donné que sa présence naturelle est limitée, le MgAl_2O_4 est fabriqué de manière artificielle. Différentes méthodes chimiques peuvent être utilisées, comme la coprécipitation, le séchage par pulvérisation, la congélation séchage et la pulvérisation par pyrolyse, permettant ainsi la synthèse du MgAl_2O_4 à basse température. Toutefois, aucune de ces méthodes ne convient à la production de spinelle en grande quantité. Par conséquent, la méthode la plus couramment utilisée en production commerciale implique la réaction conventionnelle à l'état solide du magnésium et de l'aluminium, utilisant des précurseurs tels que les oxydes, les hydroxydes et les carbonates [41].

La cristallisation du spinelle se produit par la réaction entre la magnésie et l'alumine à haute température ($\sim 1600^\circ\text{C}$), représentée par l'équation suivante :

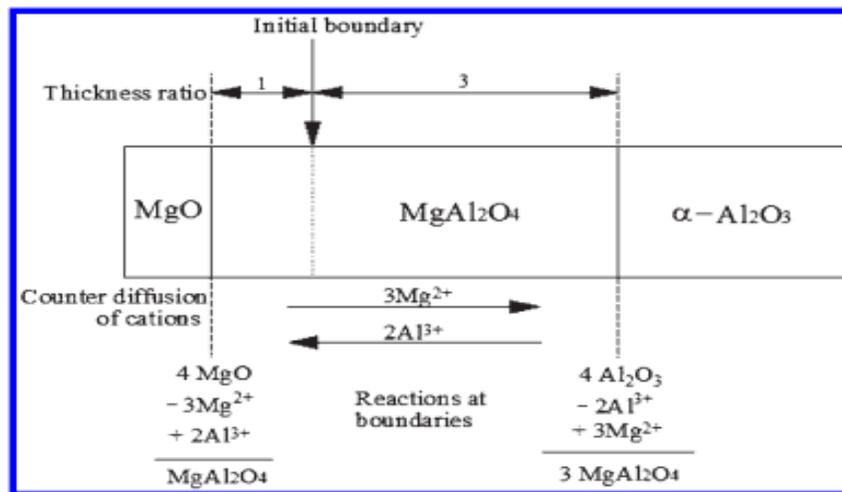
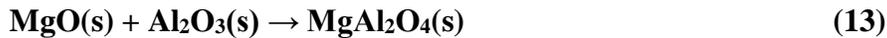


Figure 15. – Mécanisme de la réaction de formation de spinelle [77]

D'après Wange [77], la formation du spinelle se produit grâce à un mécanisme de contre-diffusion des cations à travers la couche de produit, ce qui permet aux ions oxygène de rester sur les sites initiaux, comme illustré dans la **Figure 15**. Afin de maintenir la neutralité électrique, 3Mg^{2+} se diffuse vers le côté alumine tandis que 2Al^{3+} se diffuse vers le côté magnésie. Le 2Al^{3+} diffusé réagit avec MgO pour former MgAl_2O_4 à la limite MgO /spinelle, tandis que le 3Mg^{2+} diffusé réagit avec $3\text{Al}_2\text{O}_3$ pour former $3\text{MgAl}_2\text{O}_4$ à la limite Al_2O_3 /spinelle [75]. La formation du spinelle par ce

mécanisme de Wagner entraîne une expansion volumique 8%, Cette valeur peut être facilement obtenue en calculant les variations de densité entre elles ($\text{MgO} : 3,58 \text{ g cm}^{-3}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3,99 \text{ g cm}^{-3}$; $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : 3,58 \text{ g cm}^{-3}$). Du fait de cette expansion volumique, cela entraîne souvent un processus de frittage en deux étapes pour obtenir des grains du spinelle denses [78, 79].

La formation de la phase de spinelle MgAl_2O_4 est fortement influencée par des facteurs tels que l'humidité, les impuretés, la taille et la distribution des particules, ainsi que la densité compacte. Les caractéristiques des matières premières jouent un rôle crucial dans le processus, avec des réactifs d'hydroxyde réagissant généralement plus rapidement que leurs homologues d'oxyde.

Un broyage à billes à haute énergie est employé afin de favoriser les réactions solides entre l'alumine et le magnésium, de diminuer la taille des particules et d'améliorer l'homogénéité du mélange. Bien que cela diminue considérablement la température de réaction, donc la taille des grains de spinelle à environ 100 nm [80], Cependant, la mise en œuvre du broyage entraîne une diminution de la pureté du produit final en raison de l'usure des outils de broyage (jarres et billes). Par conséquent, il serait préférable d'opter pour l'utilisation de précurseurs fins mélangés avec précaution.

Les ajouts de minéralisateurs permettent d'accélérer la formation de phase et la densification du spinelle. Ces minéralisateurs sont classés en deux catégories en fonction de leur influence sur la température de formation du spinelle ou par rapport à celle du frittage. La température de formation du spinelle est diminuée par des composés comme AlF_3 , V_2O_3 et MgC_2 , tandis que la température de frittage est diminuée par TiO_2 , Y_2O_3 , LiF , B_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 et CaO [81].

Néanmoins, ces méthodes de synthèse réactionnelle solide ne conviennent pas à la production de céramiques transparentes à granulométrie nanométrique en raison de divers inconvénients : la formation partielle de spinelle (grains précurseurs résiduels), l'expansion volumique et l'agglomération des particules lors de la réaction nécessitent une porosité minimale d'environ 2 % après frittage et une taille de grain globalement élevée supérieure à $1 \mu\text{m}$ [41].

ii. Voies de chimie douce

Les poudres formées par les voies de chimie en solution douce sont privilégiées pour certaines applications, comme les fenêtres blindées, les fenêtres laser haute énergie et les armures légères, les catalyseurs et les supports de catalyseurs, les capteurs d'humidité, etc., en raison de leurs

caractéristiques de poudre plus avantageuses que celles formées à l'état solide [41]. Les voies chimiques en solution aqueuse offrent plusieurs avantages, notamment la possibilité de contrôler l'homogénéité et la pureté du produit, ainsi que la taille, la forme et la distribution des particules céramiques, ainsi que les températures de traitement associées.

Le spinelle a été produit par diverses méthodes de synthèse chimique, notamment le séchage par pulvérisation [82], l'hydrothermal [83], la combustion [84], la coprécipitation [85], le sol-gel classique [86], ainsi que la voie sol-gel modifiée qui combine les processus de gélification et de coprécipitation [87]. Chacune ces méthodes ayant ses avantages et ses inconvénients. Voici une comparaison entre quelques-unes des méthodes les plus couramment utilisées :

1. Méthode de coprécipitation :

- **Avantages** : Simple, peu coûteux, peut être réalisé à température relativement basse, permettant un contrôle fin de la composition
- **Inconvénients** : Les conditions de réaction peuvent être difficiles à contrôler, la taille des particules peut être difficile à uniformiser.

2. Méthode de co-précipitation assistée par micro-ondes :

- **Avantages** : Accélère la vitesse de réaction, permettant une synthèse plus rapide, homogénéité de taille de particules améliorée.
- **Inconvénients** : Nécessite des équipements spécifiques, peut-être plus coûteux que la co-précipitation conventionnelle.

3. Méthode de sol-gel :

- **Avantages** : Permet un contrôle précis de la composition chimique et de la morphologie, peut être utilisé pour synthétiser des poudres fines et des oxydes mixtes.
- **Inconvénients** : Précurseurs Coûteux, Processus long, nécessitant plusieurs étapes de séchage et de calcination, sensibilité à la contamination.

4. Méthode de combustion :

- **Avantages** : Rapide, simple, économique, permettant la production à grande échelle de matériaux de spinelle, et les nanoparticules produites peuvent être plus ou moins efficacement contrôlées en termes de taille.

- **Inconvénients** : Risques d'explosion et de formation de phases non désirées, difficulté à contrôler précisément la composition, matériaux très poreux, ce qui peut être préjudiciables pour les propriétés optiques.

5. Méthode de Pulvérisation :

- **Avantages** : Permet la production de spinelle avec des particules sphériques et non agrégées, peut être utilisé pour synthétiser des films minces.
- **Inconvénients** : Nécessite des équipements spécifiques, peut être coûteux à mettre en place, Traitement thermique important.

En fin de compte, le choix de la méthode de synthèse dépendra des exigences spécifiques de l'application, telles que la pureté du matériau, la taille et la morphologie des particules, ainsi que les contraintes de coût et de production.

En règle générale, les poudres adaptées à la fabrication de spinelles transparents requièrent généralement des particules de taille nanométrique, présentant une grande surface spécifique (>10 m²/g) pour fournir une force motrice plus élevée pour le frittage. De plus, il est préférable d'avoir une distribution granulométrique étroite, une agglomération minimale, une faible teneur en impuretés, et à un coût adapté à l'application prévue [88].

3.4. Propriétés et applications du spinelle MgAl₂O₄

Le spinelle d'aluminate de magnésium (MgAl₂O₄) a suscité une grande attention à travers le monde depuis les années 1960 en raison de sa combinaison exceptionnelle de plusieurs propriétés importantes. Le **Tableau 2** résume ses propriétés chimiques, thermiques, optiques et mécaniques. Le spinelle MgAl₂O₄ se distingue notamment par d'excellentes propriétés optiques, avec une transparence théorique de 87 % dans une plage de longueurs d'onde de 0,2 à 6 μm. Il offre une transparence remarquable dans la région infrarouge, surpassant celle du saphir et de l'AlON [45] (voir **Figure 16**). Par conséquent, ce matériau est principalement utilisé pour la production de composants optiques de haute qualité tels que des lentilles, des fenêtres infrarouges et des dômes.

En plus de sa dureté élevée (16 GPa) et de sa haute résistance à l'érosion, le spinelle est un excellent matériau pour les fenêtres de protection des capteurs infrarouges utilisés dans l'aviation, la marine et les sous-marins. En raison de ses propriétés mécaniques et balistiques, le spinelle est également

très prometteur pour des applications comme fenêtres et pare-brise pour véhicules militaires, comme les grandes fenêtres et les fenêtres pare-balles [89]. Cependant, $MgAl_2O_4$ est plus facile à usiner et peut être façonné sous diverses formes. De plus, la structure flexible du spinelle lui permet d'être dopé avec divers éléments, ce qui lui confère des propriétés supplémentaires réglables [1]. Les applications pratiques du spinelle dans différentes régions spectrales sont présentées à la **Figure 17**.

Figure 16. – Courbes de transmission du spinelle, du saphir et de l'ALON [90].

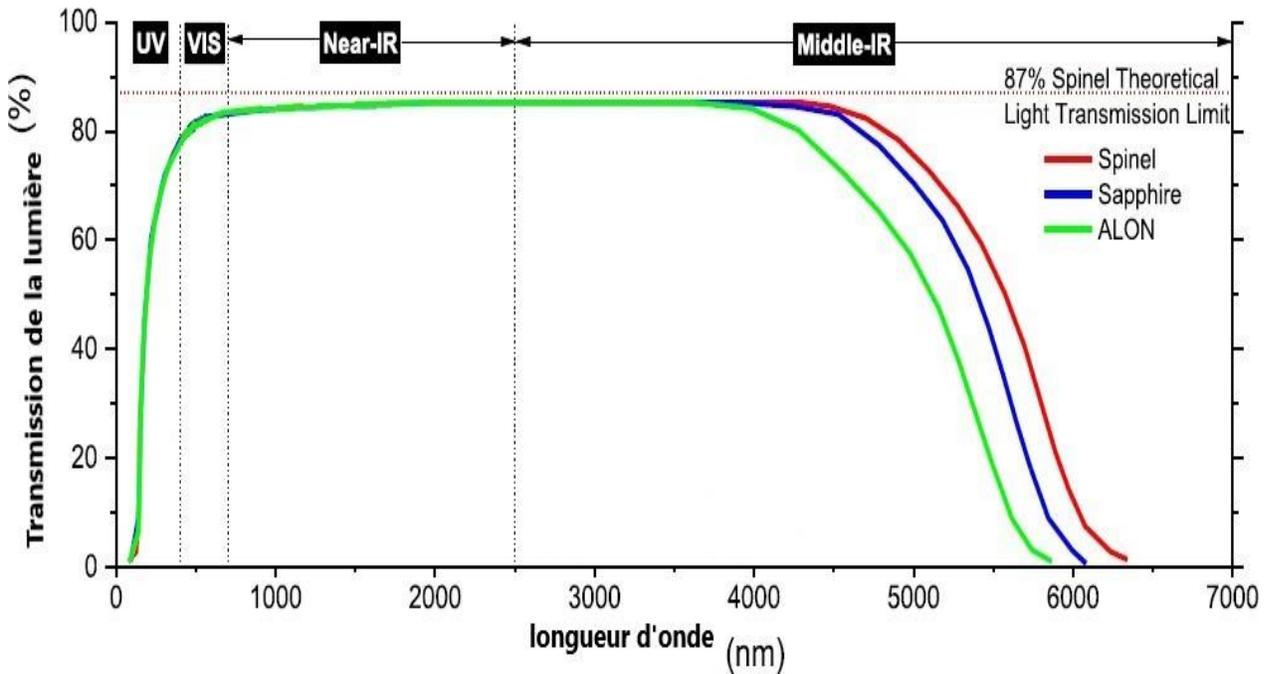


Tableau 2. – Propriétés physiques et chimiques des céramiques $MgAl_2O_4$ [1, 41, 45]

	<i>Propriété</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Mécanique</i>	Module de Young (GPa)	~300
	Module de cisaillement (GPa)	192
	Coefficient de Poisson	0.26
	Dureté knoop 200g (GPa)	10.2 - 13.98
	Dureté Vickers HV10 (GPa)	12 - 16.8
	Résistance à la flexion (MPa)	250 - 470
	Ténacité à la rupture (MPa√m)	1.4 - 2.0
<i>Thermique</i>	Dilatation thermique (K ⁻¹) à 25°C, 1000°C	7.9 x 10 ⁻⁶
	Conductivité thermique (W/m.K) à 25°C, 100°C	24.7, 14.8
	Résistance aux chocs thermiques (kW/m)	1.1 - 2.1
	Point de fusion (°C)	2105 - 2135
<i>Optique</i>	Bande interdite (eV)	7.7
	Indice de réfraction, n à 530 nm, 1000 nm	1.718, 1.704
	Fenêtre de transmission (nm)	~190 - 6000
	Transmission théorique à 530 nm	87%
	Réflectance théorique à 530 nm	6.8%
	Coeff d'absorption (cm ⁻¹) à 193 nm, 532 nm, 3,39 μm	2.7, 0.4, 0.018
<i>Chimique</i>	Érosion par la pluie (756 km/h, 20 min, taille de goutte de 2 mm)	Haute résistance
	Érosion par le sable (75 m/s, charge de 3 mg/cm ² , 38-44 μm)	Haute résistance
	Résistance chimique	HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaOH

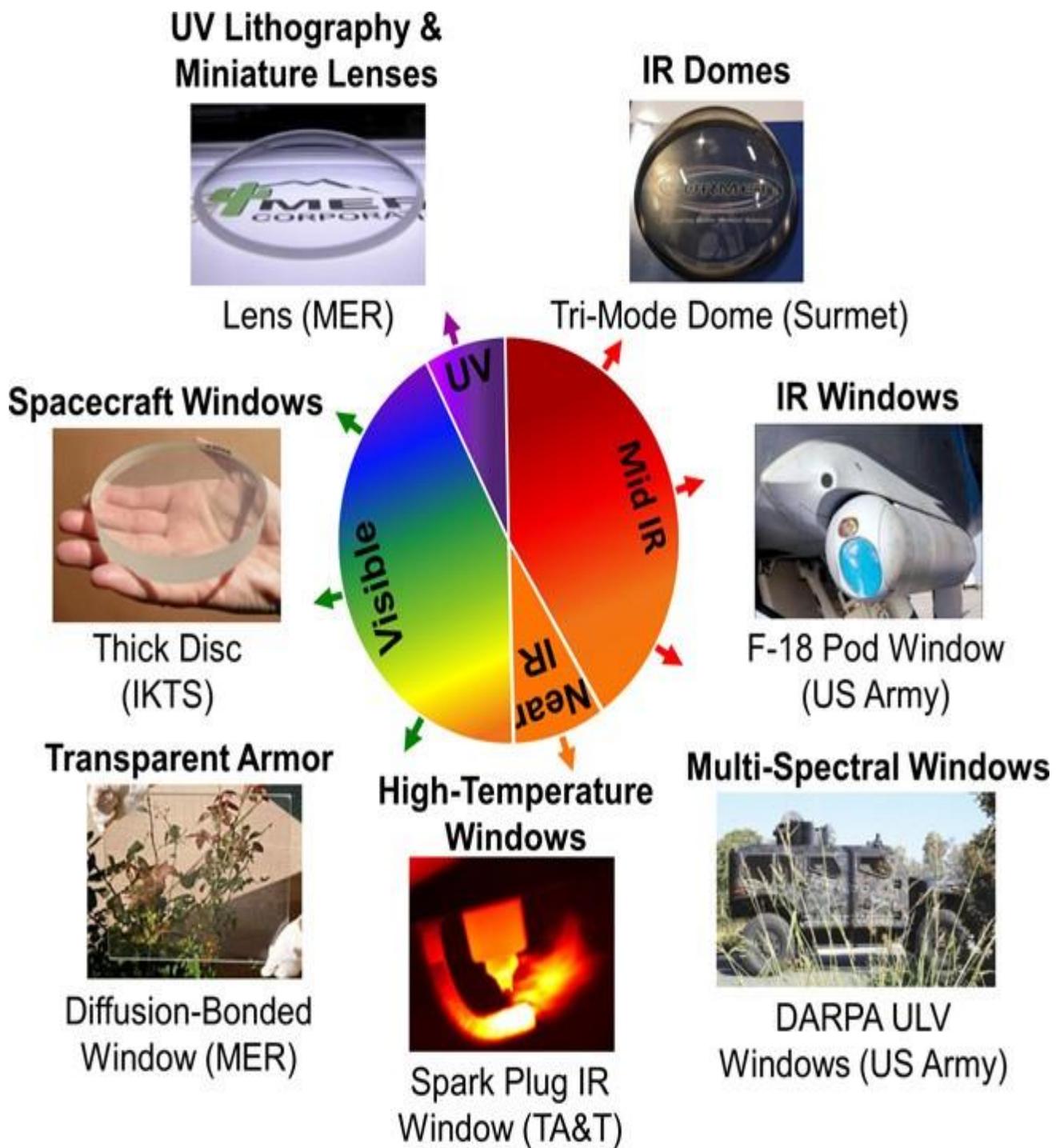


Figure 17. – Les applications de la céramique spinelle dans différents spectres

[45]

Chapitre 2

Frittage Spark plasma Sintering « SPS »

La SPS est une technique de consolidation et de frittage nouvellement développée qui mérite une attention particulière de la part des chercheurs. Les actions combinées de la pression et de la température permettent de réaliser un compactage rapide des poudres. La possibilité d'utiliser des températures assez basses (par rapport aux procédés classiques) avec des durées de chauffage très courts permet de réduire le grossissement des grains et d'améliorer les caractéristiques finales des matériaux.

Ce chapitre présente une vue d'ensemble des principaux processus qui se déroulent pendant le phénomène de frittage. Les forces motrices, les mécanismes des processus du frittage sont également brièvement étudiés. Ensuite, nous examinerons les différentes techniques de frittage utilisées dans la fabrication des céramiques transparentes. En outre, ce chapitre expose le processus de frittage SPS, son fonctionnement et son mécanisme. Ainsi, nous analysons les principaux facteurs de frittage (pression, vitesse de chauffe, température) qui ont un impact sur la densification et les caractéristiques du spinelle transparent.

Chapitre 2 – Frittage Spark plasma Sintering SPS

1. Frittage de céramiques transparentes

Les céramiques transparentes sont un défi technologique important, car il est essentiel d'atteindre une densité proche de ~ 100% pour éviter la diffusion de la lumière. Le frittage de la poudre est une méthode traditionnelle et utilisée principalement pour la fabrication de céramiques. Il est nécessaire de maîtriser l'étape de frittage et de bien comprendre tous les mécanismes impliqués dans la fabrication de céramiques transparentes. La **Figure 18** présente le protocole d'élaboration d'une céramique polycristallines en utilisant le frittage de la poudre.

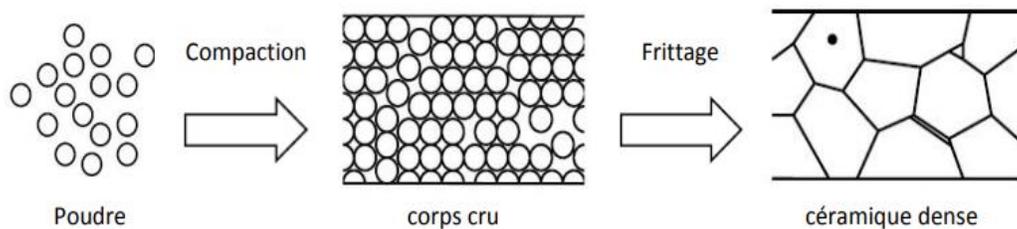


Figure 18. – Schéma représentant l'élaboration de céramique [91]

1.1. Définition du frittage

Le processus de frittage des céramiques est une étape essentielle dans la production de matériaux céramiques. On peut le décrire comme un processus de densification thermodynamique qui rend la poudre à une céramique sous l'effet de la chaleur, parfois en présence de contraintes. Il se déroule à une température inférieure à celle du composant principal [91]. Pendant ce processus, des grains ont été formés, la porosité a diminué et la consolidation a entraîné une diminution du volume.

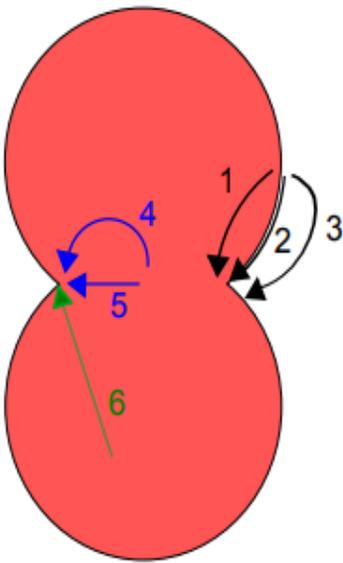
En fonction des mécanismes qui interviennent lors du frittage, on peut identifier trois catégories de frittages [4, 5] :

- **Le frittage en phase solide** se produit lorsque tous les composants demeurent à l'état solide pendant le processus.
- **La vitrification** consiste à créer une phase vitreuse lors du processus de chauffage. Elle est principalement utilisée pour fabriquer des matériaux massifs amorphes tels que la silice.

- **Le frittage en phase liquide** : Lorsqu'une partie de la matière première atteint son point de fusion lors du frittage, cette quantité est adéquate pour favoriser les mécanismes de réarrangement des particules.
- **Le frittage réactif** : ce processus utilise un traitement thermique pour faire réagir simultanément les composants de la poudre, conduisant à la formation d'une nouvelle phase et à la densification du matériau résultant.

1.2.Mécanismes de frittage

Dans le processus de frittage en phase solide des matériaux polycristallins, plusieurs mécanismes peuvent intervenir pour favoriser la consolidation et réduire la porosité. Les modèles "à deux sphères" (**Figure 19**) fournissent une représentation simplifiée de ces processus de transport de matière en mettant en évidence les interactions entre les particules solides pendant le frittage.



Source de matière	Mécanismes	Nature du déplacement	
Surface des grains	1	Transport gazeux	Consolidation
	2	Diffusion superficielle	
	3	Évaporation/condensation	
Joints de grains	4	Diffusion en volume	Densification
	5	Diffusion aux joints des grains	
Grain	6	Diffusion en volume	

Figure 19. – Illustration des mécanismes de diffusion du frittage [91].

Le transport de matière se produit à différents niveaux dans le processus, notamment à la surface des grains (1, 2, 3), au niveau du joint de grain (4, 5) et à l'intérieur du grain lui-même (6). En

fonction de ce déplacement de matière, on peut classifier les mécanismes en deux catégories distinctes :

1. **Les mécanismes de consolidation** (de 1 à 3) où la matière est fournie par la surface des particules. Ces mécanismes permettent la formation et l'élargissement du cou, sans rapprochement entre les grains. Ce processus contribue à la croissance des grains pendant le frittage. Toutefois, le grossissement des grains peut réduire l'aire totale des interfaces solide-vapeur en diminuant le nombre de grains, ce qui entraîne une augmentation des grains (chemin 1 **Figure 20**).
2. **Les mécanismes de densification** (de 4 à 6), où la matière provient soit du cou ou du joint de grains lui-même, soit du volume des particules. Par conséquent, la zone du cou se développe à mesure que les deux grains se rapprochent. Cette densification est due à la réduction de l'énergie libre de surface des poudres, qui remplace les interfaces solide-vapeur par des interfaces solide-solide par soudure des grains. La densification favorise ainsi la réduction de la porosité de la céramique (chemin 2 **Figure 20**).

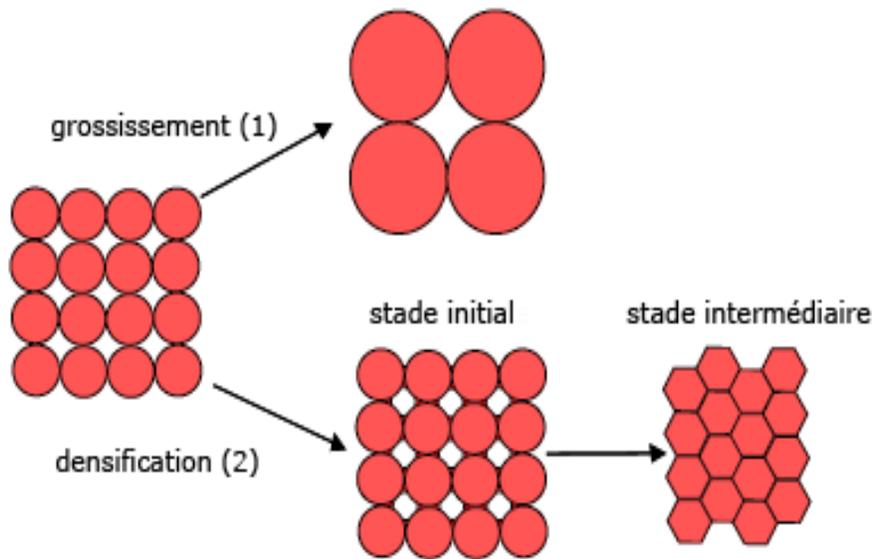


Figure 20. – Schéma illustrant les 2 mécanismes de frittage : densification et grossissement des grains [92]

1.3. Les étapes de frittage

On peut diviser le processus de frittage d'une poudre en trois étapes. On peut observer ces différentes étapes sur la courbe de l'évolution de la densité relative pendant le processus de frittage (**Figure 21**) [5, 93]:

a. Stade initial (Formation des ponts) :

Au début du processus de frittage, le premier stade est principalement caractérisé par la formation et l'expansion des ponts entre les particules individuelles en contact. À ce stade, la densité relative du compact atteint environ 65%. Au cours de cette étape, il y a généralement une évaporation d'eau, de solvants et d'impuretés biologiques.

b. Stade intermédiaire (Fermeture de la porosité ouverte) :

À ce stade, la température élevée permet d'activer les mécanismes de diffusion. La densification se produit lorsque le rapprochement des centres de particules et l'élimination de la porosité ouverte. Cela se produit grâce à la matière provenant du centre des faces par diffusion aux joints de grains et par diffusion en volume. Pendant cette phase, la croissance des grains devient notable, et la densité du compact atteint 92% de sa densité théorique.

c. Stade final (élimination de la porosité fermée) :

Au stade final, le matériau compact se transforme en un matériau extrêmement dense (densité de 99,9%). Également, cette étape finale se caractérise par une disparition quasi totale de la porosité résiduelle (porosité fermée) et le taux de croissance des grains atteint son maximum.

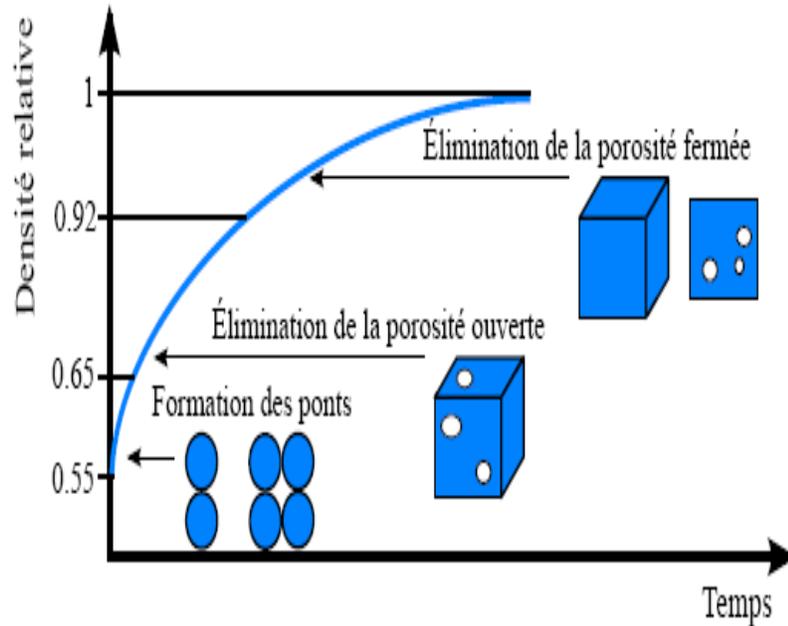


Figure 21. – Évolution de la densité relative durant le frittage [94]

1.4. Les facteurs qui influencent le frittage et la microstructure des céramiques transparentes

L'obtention de céramiques transparentes nécessite un contrôle de l'évolution de la microstructure de la céramique lors du frittage. Par conséquent, il est essentiel de maîtriser la procédure de frittage et de sélectionner correctement les poudres de départ qui doivent satisfaire à diverses exigences en ce qui concerne la composition de la phase, la stœchiométrie, la pureté, la taille et la morphologie des particules.

Il est possible de classer les principaux facteurs qui influencent la microstructure d'une céramique transparente en deux catégories : les facteurs liés à la poudre et les facteurs liés au processus de frittage.

a) Les facteurs liés à la poudre :

1. Taille et morphologie des particules

Les voies de synthèse de la poudre permettent de déterminer la taille et la forme des particules, ces paramètres ont un impact sur la densification lors du processus de frittage. Néanmoins, des particules plus fines peuvent offrir une plus grande réactivité, Cependant, les particules plus petites sont extrêmement faciles à agglomérer ou à agréger. D'un côté, des poudres avec des particules plus grossières encouragent la formation de porosité avec une croissance anormale des grains [95]. En outre, la croissance des grains pendant le processus de frittage diminue la transmission des céramiques. Pour empêcher ce grossissement, il est possible d'opter pour un frittage à deux étapes ou d'utiliser des dopants pour bloquer les mécanismes de croissance des grains [96].

De plus, il est crucial de prendre en compte la morphologie des particules et leur répartition granulométrique afin d'obtenir une densité élevée avec un grossissement limité. Les poudres idéales présentent des particules sphériques, fines et avec une distribution étroite [97].

2. Etat d'agglomération

Il est essentiel de bien connaître les caractéristiques microscopiques de la poudre pour fabriquer une céramique dense par frittage. Ainsi, il est nécessaire de déterminer les composants de la poudre qui sont désignés sous le nom de particules. Les particules sont des entités microscopiques qui forment la matière et peuvent être de différents types (particule primaire et particule secondaire).

On distingue deux catégories de particules secondaires [92, 98] :

- **Les agglomérats** (agglomérats mous), qui sont constitués d'ensembles de particules primaires qui se lient entre elles par des forces faibles de type Van der Waals ou par des liaisons hydrogène qui se forment à leur surface. Ces agglomérats sont plus facilement ajustés lors du traitement du corps cru ou du frittage.
- **Les agrégats** (agglomérats durs), composés de particules primaires qui sont liées par des liens chimiques forts (covalentes, ioniques). Il est compliqué d'éliminer ce genre d'agglomérats lors du traitement et ils ont un impact négatif sur la densification des céramiques.

Les agglomérats peuvent provoquer la formation de pores et de fissures lors du frittage, ainsi qu'une croissance hétérogène de grains. On peut observer dans la **Figure 22** la formation des pores intra-agglomérats (entre particules) et des pores inter-agglomérats (entre agglomérats) lors du frittage d'une poudre constituée d'agglomérats.

Il est bien connu que la poudre fine présente un état d'agglomération importante, mais elle est frittée à des températures de frittage faibles en raison de sa grande réactivité. Pour réduire le phénomène d'agglomération, il est essentiel de passer par une étape de désagglomération. Dans une étude menée par Krell et ses collègues en 2010, il a été démontré que la désagglomération par broyage d'une poudre de spinelle très fine (avec une taille des particules envisageable de 50 nm) permet d'améliorer l'homogénéité du cru et d'obtenir une distribution des pores plus faible (10-20 nm) [88].

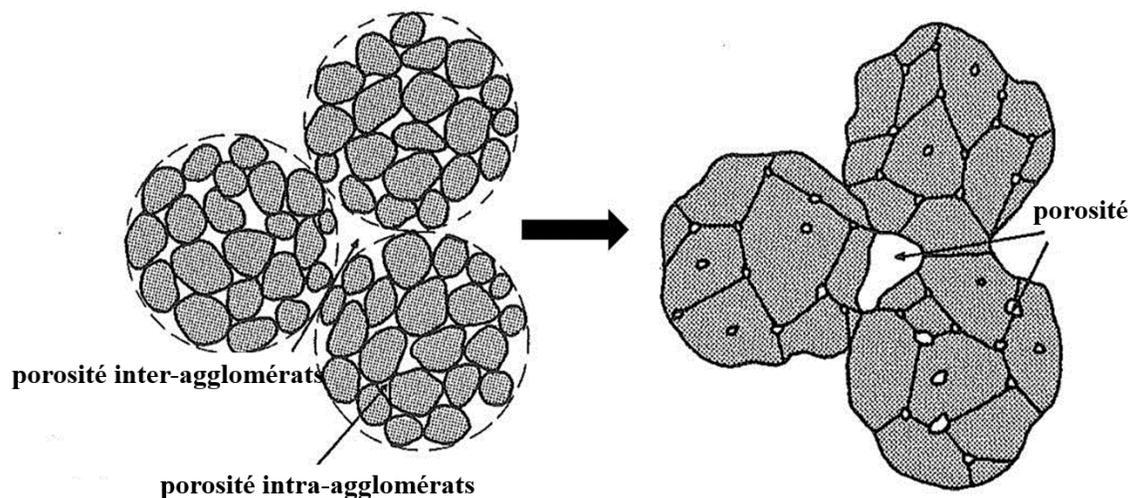


Figure 22. – Illustration de la formation de porosité intra-agglomérats et inter-agglomérats d'une poudre pendant le processus de frittage [99]

3. *Pureté*

La qualité de la poudre utilisée lors du frittage des céramiques transparentes peut avoir un impact significatif sur la microstructure finale des produits. Et la pureté de cette poudre dépend principalement de la méthode de fabrication. On a constaté que l'emploi des sulfates comme précurseur dans la fabrication de la poudre du spinelle $MgAl_2O_4$ peut conduire à une coloration jaune aux céramiques transparentes après avoir été frittées [100, 101]. Cette coloration est due à la

forte quantité de soufre présente dans la poudre de départ (300 et 600 ppm). En outre, l'apport d'impuretés sous forme de cation de métaux de transition peut également avoir un impact sur la croissance des grains, car ces impuretés peuvent se fixer aux joints des grains et limiter leur croissance [102]. Selon les recherches de Rubat du Merac et ses collègues [45], il est évident que la présence de fortes concentrations d'impuretés crée des secondes phases au niveau des joints de grains et des points triples, ce qui entraîne une diffusion et une absorption de la lumière, ce qui entraîne l'opacité des céramiques.

Finalement, afin de produire des céramiques transparentes de haute qualité, un traitement thermique à basse température (600-800 °C) doit être effectué avant de fritter la poudre, cela permet d'éliminer les impuretés issues de la synthèse de la poudre [103-105].

4. Stœchiométrie

Le nombre de la stœchiométrie (n) peut également être un paramètre influençant le développement de céramiques transparentes. Plusieurs études suggèrent que dans le processus de fabrication du $MgAl_2O_4$ à partir d'une poudre, un excès de MgO dans la composition de spinelle ($n < 1$) favorise une densification plus rapide par rapport à un excès d' Al_2O_3 ($n > 1$) ou une poudre stœchiométrique ($n = 1$), comme illustré dans la **Figure 23**. Ces observations peuvent s'expliquer par la formation de lacunes d'oxygène qui contrôlent les mécanismes de frittage [45, 106, 107].

Néanmoins, d'autres recherches soulignent que l'emploi de compositions riches en Al_2O_3 ($n \geq 2$) conduit à une transmission et une résistance à la rupture plus élevées par rapport aux compositions stœchiométriques lors de l'utilisation le frittage réactif et HP/HIP. Cette amélioration de la ténacité est attribuée à la présence de précipités durs d' Al_2O_3 aux joints de grains et à une fracture transgranulaire (pontage des fissures) [108-110].

Des composants de spinelle transparents offrant une combinaison optimale de densification et de propriétés mécaniques ont été réalisés avec succès en utilisant des compositions de spinelle telles que $0,8 < n < 3,0$ [111, 112].

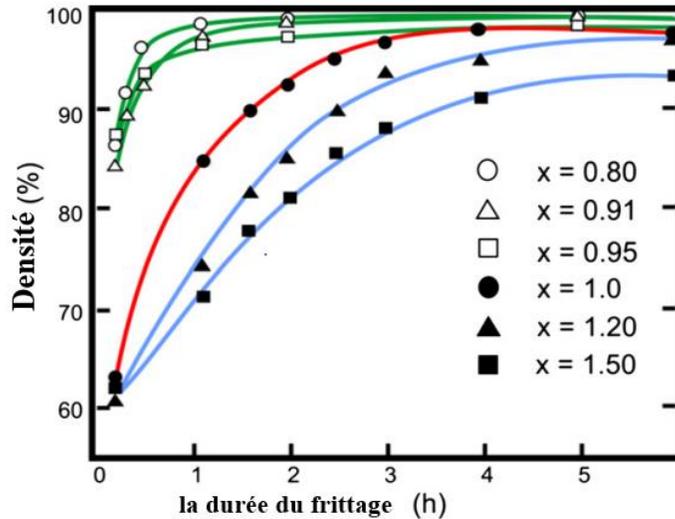


Figure 23. – Influence de la composition ($0,8 < n < 1,50$) sur la densification d'un spinelle par frittage naturel à 1600 °C en fonction de la durée du frittage [45, 107].

b) Les facteurs liés au processus de frittage :

Le processus de frittage joue un rôle essentiel dans la production des céramiques. La microstructure et les propriétés finales des céramiques transparentes sont directement influencées par cela. Il est nécessaire de maîtriser le processus de frittage afin d'assurer la qualité et la transparence des céramiques. La température de frittage, le temps de maintien, la pression de frittage et l'atmosphère sont les principaux paramètres du frittage, et chacun de ces paramètres joue un rôle essentiel dans la densification et la cristallisation des céramiques transparentes. On aborde brièvement les principaux effets de chaque paramètre comme suit :

1. Température

La température de frittage joue un rôle essentiel dans la densification et la cristallisation des céramiques. Les différents mécanismes de densification sont activés par la température de frittage. Une température élevée peut favoriser la diffusion en volume des grains, ce qui entraîne souvent une densification plus importante par rapport à la croissance des grains. En revanche, une température trop basse entraînera une croissance hétérogène car elle accélère la diffusion de surface. La densification diminue également lorsque la température est trop élevée en raison de l'expansion des pores fermés résiduels [11].

2. Temps

La durée du processus de frittage peut également influencer la densité et la microstructure des céramiques obtenues. Au cours du frittage, le temps de frittage plus long peut favoriser une diffusion plus efficace des particules, ce qui entraîne une meilleure densification de la céramique. Cependant, un temps de maintien trop long peut également avoir des conséquences néfastes sur le processus de frittage, telles que la croissance anormale des grains et une diminution de la densification [11].

3. Atmosphère

L'atmosphère de frittage peut également jouer un rôle important. En général, le processus de frittage doit être réalisé sous vide ou dans une atmosphère de gaz inerte afin de préserver les poudres et d'éviter toute autre réaction indésirable. Lors du processus de frittage, il est difficile d'éliminer les porosités fermées en raison de la présence de gaz dans ces pores. Il est possible d'utiliser un frittage sous vide pour éliminer les pores et restreindre la croissance des grains [113, 114].

4. Pression

L'utilisation de la pression lors du frittage à l'état solide peut aussi affecter la granulométrie et la densité finale des céramiques, car la pression est considérée comme une force motrice du processus de frittage. Elle accroît les interactions entre les particules, ce qui entraîne une baisse de la température de frittage et une réduction de la croissance des grains [11].

5. Additifs

Pour les céramiques transparentes, l'incorporation d'additifs, comme des agents de frittage ou des dopants, peut avoir un impact sur la densification, réduire la température de frittage et faciliter la réaction lors des frittages réactifs. Le spinelle $MgAl_2O_4$ est fabriquée avec de nombreuses aides au frittage, comme LiF [115], CaO [116], Y_2O_3 [117], TiO_2 [118]. Néanmoins, leur emploi nécessite un dosage précis, une répartition homogène et des conditions de frittage appropriées [114]. En outre, un taux élevé d'additif peut provoquer une augmentation excessive de la granulométrie et accélérer les processus de densification, ce qui peut conduire à la formation de porosité [111].

2. Le frittage de spinelle transparent

Depuis les années 1960, les spinelles transparents ont suscité un vif intérêt à travers le monde en raison de leurs caractéristiques optiques et de leur grande résistance mécanique. La production du spinelle MgAl_2O_4 transparent présente des exigences spécifiques, en particulier en ce qui concerne la production de poudres et le processus de frittage. Les poudres utilisées dans la production de spinelle transparent sont de haute qualité. Ces poudres peuvent être fabriquées en laboratoire [119] [120], ou des poudres de spinelle commerciales [114, 121]. Dans l'élaboration de spinelle transparent, l'étape de frittage est cruciale. C'est pourquoi, au cours des dernières décennies, la technologie de frittage a fait l'objet d'une étude approfondie et systématique pour la préparation de spinelle transparent.

2.2. Les diverses techniques de frittage

La fabrication directe de spinelle transparent à partir de poudres de précurseur de haute pureté à l'aide des techniques traditionnelles de frittage sans pression est difficile [18]. L'utilisation de ces méthodes permet d'obtenir des spinelles translucides, car elles sont très longues et exigent des températures supérieures à 1800 °C. Cela entraîne une augmentation du grossissement des grains et une densification bien inférieure aux exigences des céramiques transparentes. Par conséquent, diverses techniques combinant les effets thermiques et de pression lors du frittage ont été proposées pour améliorer la densité et la transmission optique du spinelle. De plus, les technologies existantes diffèrent dans les moyens et méthodes utilisés pour chauffer et comprimer la poudre. Pour les céramiques MgAl_2O_4 , les méthodes de frittage les plus fréquentes sont le pressage à chaud (HP) [108, 122], le pressage isostatique à chaud (HIP) [65, 123] et le frittage par plasma étincelant (SPS) [124, 125]. Ces techniques de frittage sont brièvement indiquées ci-dessous :

a. Frittage par pressage à chaud (Hot Pressing HP)

Historiquement, la HP a été le premier procédé à utiliser la pression pour améliorer la densité de la céramique. En effet, l'application d'une pression pendant le frittage fournit une plus grande force motrice pour éliminer les pores et favoriser la densification. Le pressage à chaud (HP) est une méthode qui consiste à exercer une pression uniaxiale sur un échantillon placé dans un moule, qu'il soit dans un four sous vide ou dans une atmosphère inerte. Dans cette méthode, le frittage peut être

effectué à une température élevée (jusqu'à 2200°C) et des charges sont assez élevées 10 tonnes (250 tonnes dans l'industrie) [4].

Le HP est devenu une technologie largement employée depuis les années 1970 pour préparer des spinelles transparents à basse température. Pour la première fois, Hamano et ses collègues [126] ont étudié le processus de frittage du spinelle par HP. Ils ont rapporté que l'utilisation de pressage à chaud réactif d'un mélange de poudres d'alumine et de magnésie à une température de 1300-1400 °C pendant 1 heure sous une pression de 70 MPa, seuls des spinelles translucides peuvent être obtenus (RIT = 40 % à 500 nm).

Au fil des décennies, plusieurs études se sont focalisées sur le développement de céramiques spinelles transparentes fabriquées à partir du HP. Cette amélioration des propriétés du spinelle est obtenue par l'ajout d'adjuvants de frittage comme le fluorure de lithium LiF [127, 128], ou par frittage en deux étapes (HP suivi de HIP) qui a été utilisé pour préparer des céramiques spinelles polycristallines optiquement transparentes [129, 130].

b. Frittage par pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressure HIP)

La technique de pressage isostatique à chaud (HIP) repose sur les mêmes principes que le frittage HP, mais en HIP, une charge isostatique (jusqu'à 400 MPa) est appliquée sur l'échantillon grâce à un gaz inerte. Cette technique offre la possibilité de traiter directement la poudre (encapsulée dans un moule flexible) ou un échantillon pré-fritté (par HP ou frittage naturel) [131].

La technique du pressage isostatique à chaud est devenue une technique clé pour fabriquer des céramiques transparentes de haute qualité, car ce processus de frittage qui associe une pression isostatique élevée et une température élevée offre de grands taux de densification, ce qui est crucial pour assurer une bonne transmission de la lumière [2].

De nombreuses recherches dans la littérature ont démontré la réussite de la fabrication de spinelles à une transmission optique très élevée en utilisant la technique de HIP en deuxième étape sur des échantillons pré-frittés. On peut effectuer le pré-frittage de différentes manières, telles que : le pré-frittage par frittage traditionnel sans pression [88, 132], le pré-frittage par HP [130], le pré-frittage par frittage micro-ondes [30, 133] et plus récemment, le pré-frittage par plasma étincelant (SPS, décrit ci-dessous) [123, 134].

c. Frittage par micro-ondes

Dans le domaine de la fabrication des céramiques transparentes, le frittage par micro-ondes est récemment apparu comme une méthode prometteuse. Dans ce processus, le matériau est chauffé en interaction avec les micro-ondes, ce qui garantit un chauffage homogène. Les recherches sur le frittage par micro-onde ont été réalisées pour diverses céramiques [135, 136].

Toutefois, en utilisant cette méthode pour fritter le spinelle $MgAl_2O_4$, on obtient des spinelles translucides avec une densité inférieure à 95 %, ce qui reste insuffisant pour répondre aux exigences des céramiques transparentes [137]. Puisque le chauffage par micro-ondes repose sur des caractéristiques électriques adéquates que le spinelle ne possède pas, il est généralement chauffé grâce au rayonnement thermique du suscepteur (un matériau utilisé pour transférer la chaleur vers la pièce frittée par conduction ou radiation). Certains chercheurs ont utilisé le frittage par micro-ondes comme première étape, suivi d'un frittage HIP, pour élaborer des spinelles denses [30, 138]. Cependant, leurs résultats sont similaires à ceux obtenus par frittage sous charge (HIP), ce qui indique que l'utilisation du chauffage par micro-ondes n'apporte aucune amélioration dans le cas du spinelle [41].

d. Frittage par plasma étincelant (Spark Plasma Sintering SPS)

Les méthodes de frittage sous pression, telles que le frittage sous charge (HIP) et le frittage sous pression (HP), présentent plusieurs inconvénients. Ces procédés sont généralement lents, prenant souvent une journée entière par lot, et consomment beaucoup d'énergie en raison des hautes températures et pressions nécessaires. Par conséquent, ces techniques ne sont pas idéales pour la fabrication de céramiques du spinelle nano-structurées [5].

Pour assurer un frittage rapide et une meilleure maîtrise de la microstructure, le frittage par plasma étincelant (SPS) est sans aucun doute le procédé le plus couramment utilisé et le plus prometteur pour obtenir des céramiques $MgAl_2O_4$ transparentes à grains fins. La partie expérimentale de ce travail utilise cette méthode et sera décrite plus en détail dans la section suivante. En bref, la technologie SPS a un avantage par rapport au HIP et au HP car elle permet de consolider la poudre rapidement et à basse température. Cela augmente la densité de la poudre sans provoquer un grossissement des particules, ce qui est inévitable avec d'autres méthodes de compactage [124, 125].

3. Frittage Spark Plasma Sintering (SPS)

3.1. Aperçu de la technique

Le terme général « frittage activé/assisté par courant électrique (ECAS) » englobe divers procédés de frittage assistés par un courant électrique. L'ECAS consiste à densifier des matériaux pulvérulents en appliquant un courant électrique et une contrainte mécanique. La principale différence entre les procédés ECAS réside dans le type de courant utilisé : il peut s'agir de courant continu (DC), de courant continu pulsé (DC pulsé), de courant alternatif (AC), ou de combinaisons de ces types de courants (**Figure 24**) :

- Resistance sintering (courant constant)
- Pulsed Electric Current Sintering (PECS) (courant pulsé tout au long du cycle)
- Field Assisted Sintering Technique (FAST) (terme général, plusieurs types de courant)
- Plasma Assisted Sintering (PAS) (courant électrique pulsé au début puis continu)
- Field Activated Pressure Assisted Sintering (FAPAS) (courant alternatif)
- Spark Plasma Sintering (SPS) (regroupe plusieurs types de courant)

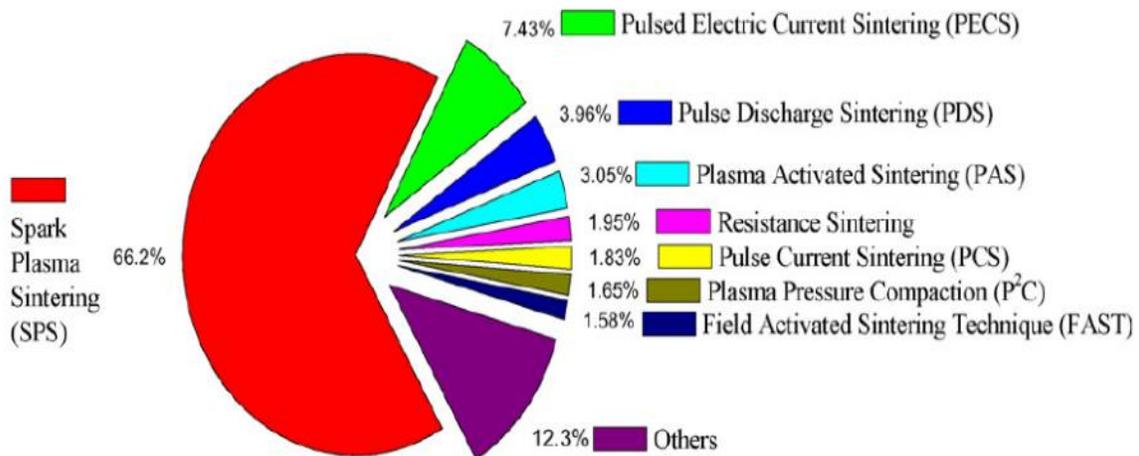


Figure 24. – Termes utilisés pour décrire la méthode de frittage avec application d'un courant [139].

L'utilisation d'un courant électrique externe pour faciliter le frittage a été initiée en 1933 par Taylor chez General Electric Co, qui a intégré l'idée du frittage par résistance lors du pressage à chaud des carbures cimentés [140]. La technologie du Spark Plasma Sintering (SPS) a été développée au Japon par K. Inoue, comme le décrivent deux brevets de 1966 [141]. En juillet 1968, la société américaine Lockheed a acquis ce brevet. Dès les années 1980, la technique a été développée davantage et divers laboratoires de recherche, notamment au Japon, ont commencé à l'utiliser [142].

Les premières machines commerciales de frittage activé par plasma (PAS) et de frittage par plasma étincelant (SPS) sont développées par Sumitomo Heavy Industries Ltd. (Japon) en 1990, avec des poinçons et des matrices en graphite [143]. Une des principales caractéristiques de ces machines était qu'elles permettaient également d'obtenir une densité élevée dans les matériaux isolants. En 1996 et 2008, les entreprises FCT Systeme GmbH (Allemagne) et Thermal Technologie (États-Unis) commencent à commercialiser des dispositifs SPS [91]. Aujourd'hui, plusieurs entreprises en Chine, en Corée et au Japon proposent des installations FAST/SPS, et le nombre d'appareils FAST/SPS installés dans le monde est estimé à 1750 (représentant les deux tiers de l'industrie) [144].

Le SPS est donc une méthode de frittage relativement récente et rapide qui permet de fritter une grande variété de matériaux. De nombreux travaux scientifiques démontrent le potentiel de cette technique pour produire des céramiques polycristallines transparentes [145-147].

3.2.Principe de la technologie

Dans la **Figure 25**, on peut observer une comparaison entre les techniques de frittage SPS et les techniques de frittage classiques. Ces deux méthodes, HP et SPS, ont quelques points communs, à savoir le chargement du mélange de poudres dans la matrice, l'application d'une pression externe et le maintien du mélange pendant le frittage. La principale distinction réside dans la méthode de génération de chaleur dans les deux techniques. Contrairement à la technique HP qui utilise une source de chaleur externe, la technique SPS utilise un courant continu pulsé et de basse tension qui traverse l'échantillon et/ou la matrice en graphite. Par conséquent, dans la méthode SPS, l'échantillon est chauffé à la fois de l'extérieur et de l'intérieur (auto-échauffement) [144].

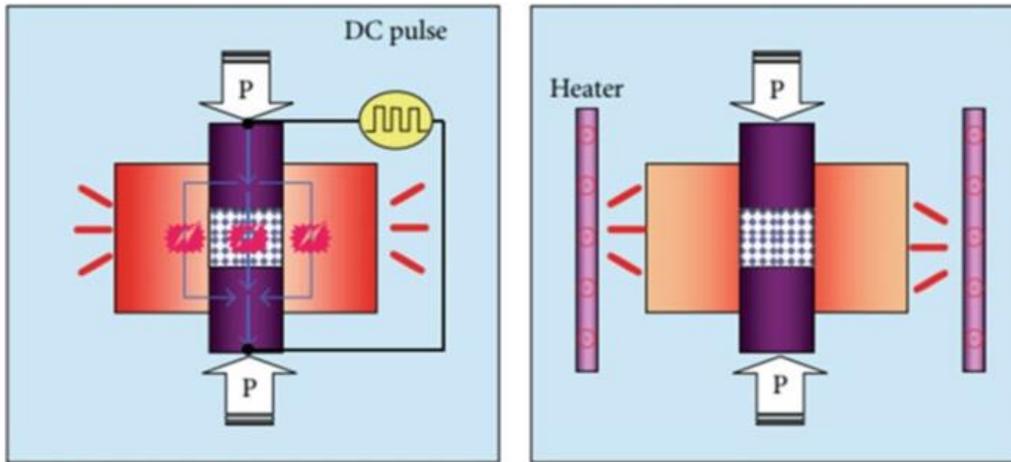


Figure 25. – Comparaison entre le SPS et le frittage conventionnel HP [144]

Le principe de la technologie de frittage SPS et le placement des échantillons dans ce dispositif SPS sont illustrés à la **Figure 26**. Dans une expérience typique, la poudre brute est chargée dans une matrice de graphite entre deux pistons et recouverte d'une feuille de graphite (Papyex) afin de garantir de bons contacts thermiques et électriques, et faciliter le démoulage de l'échantillon. Ensuite, la matrice est déposée à l'intérieur de la chambre SPS qui est refroidie à l'eau, et le processus de frittage se déroule à une pression atmosphérique basse (10 à 30 Pa) ou sous gaz inerte (Ar, N). Les poinçons permettent l'application d'une pression et jouent également le rôle d'électrodes pour le passage du courant à travers la matrice et/ou l'échantillon [5].

Le SPS fonctionne avec une tension basse ($< 10 \text{ V}$) afin de générer un courant continu pulsé élevé (jusqu'à 1-10 kA), ce qui permet des vitesses de chauffage élevées supérieures à $100^\circ\text{C}/\text{min}$, avec une charge maximale de 50-250 kN. On peut donc fritter à une température relativement basse sur des durées très courtes, ce qui permet d'avoir un contrôle élevé sur la microstructure [148]. Selon la marque et le modèle, les systèmes SPS incluent généralement des panneaux de programmation pour la température et la pression en plus de la chambre d'échantillon.

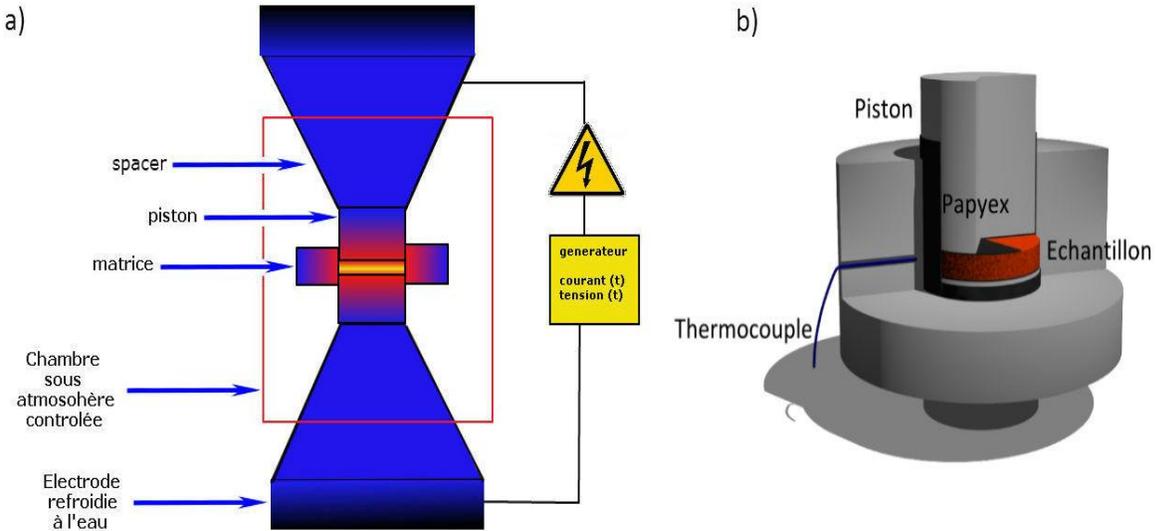


Figure 26. – a) Principe d’une machine SPS et b) schéma des composants entourant l’échantillon [91]

Le processus de frittage d’étincelles par plasma se fait généralement en quatre étapes principales, comme illustré dans la **Figure 27**. Dans un premier temps, il faut évacuer les gaz et générer un vide. Dans la deuxième étape, on applique une pression, puis on procède à un chauffage par résistance dans la troisième étape et, enfin, d’un refroidissement au cours de la quatrième étape [149].

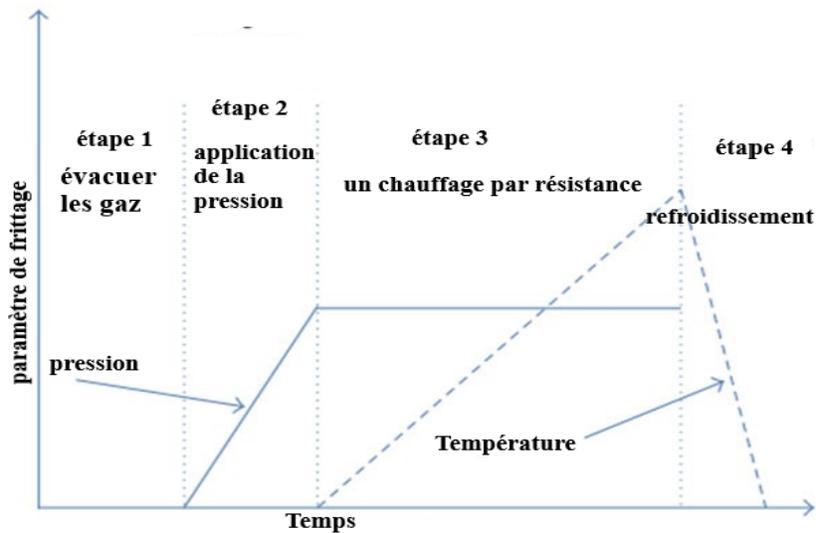


Figure 27. – Étapes du frittage SPS [149]

3.3. Les mécanismes de frittage SPS

Le frittage SPS résulte de trois effets :

- *Effet thermique* : Au cours du frittage, l'augmentation de la température a entraîné l'activation des mécanismes de transport de masse tels que la diffusion de surface, joint de grain et la diffusion de volume. Dans le processus SPS, le frittage se produit avec des vitesses de chauffage élevées et une durée de traitement courte. Ce bénéfice offert par le SPS améliore la densification et limite le grossissement des grains, ce qui permet de fabriquer des céramiques nano-structurées.
- *Effet mécanique* : L'utilisation de la contrainte de compression dans le SPS améliore le contact entre les particules de poudre, facilite le réarrangement des particules et favorise les mécanismes de densification existants ou active de nouveaux mécanismes tels que la déformation plastique et le fluage basé sur le glissement des joints de grains [150]. Ces mécanismes additionnels accélèrent la densification en éliminant les pores isolés.
- *Effet électrique* : pendant le SPS, l'effet de courant électrique dépend fortement de la conductivité de la poudre. Lorsqu'il s'agit d'une poudre conductrice, le courant traverse la poudre à fritter et un chauffage Joule se produit in situ. À l'inverse, lorsqu'il s'agit d'un matériau isolant, le courant circule à travers la matrice en graphite. Par conséquent, l'échantillon est chauffé ex situ à travers les transferts thermiques de la matrice [151].

Les inventeurs du procédé ont suggéré que la génération d'étincelles ou de décharges de plasma entre les particules, induite par le courant continu pulsé, est à l'origine du nom SPS (Spark Plasma Sintering). Ce phénomène se produirait uniquement au début du frittage, lors de la formation des contacts ponctuels entre les grains. Cependant, jusqu'à présent, ni étincelle ni plasma n'ont été détectés avec certitude, et la compréhension du processus SPS demeure sujette à débat.

Le processus de frittage SPS repose sur la décharge électrique d'un courant continu pulsé entre l'espace des particules de poudre et la formation de l'étincelle. Le courant pulsé se propage par les surfaces des particules, comme illustré dans la **Figure 28**. En revanche, lorsque des étincelles sont produites dans les espaces vides ou les points de contact entre les particules de poudre, la chaleur locale produite dans la colonne de décharge provoque une augmentation temporaire de la

température à plus de 1000 °C. La température élevée provoque l'évaporation des impuretés et la fusion à la surface des particules de poudre, ce qui entraîne la formation de « cols » autour de la zone de contact entre les particules [144].

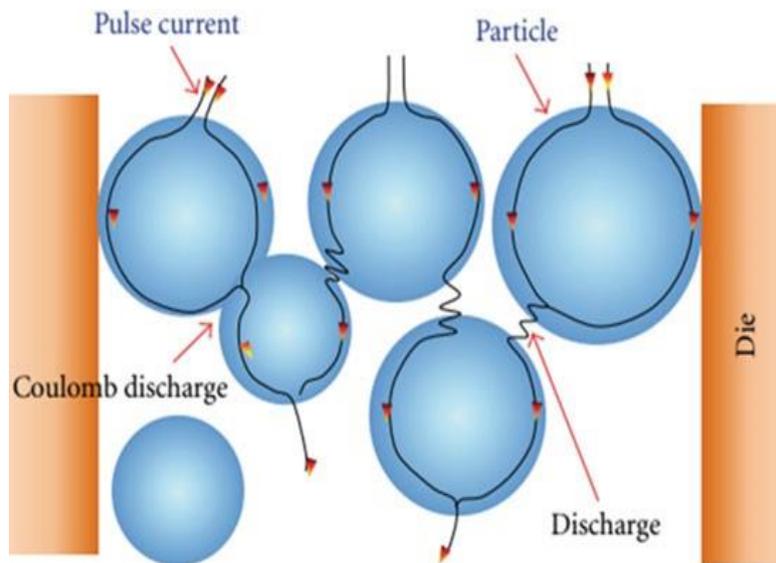


Figure 28. – Illustration du courant pulsé traversant des particules de poudre [144]

La **Figure 29** illustre les différentes étapes de génération de micro-plasmas au cours du processus SPS [142] :

- **Étape (I)** : Le courant pulsé génère une différence de potentiel suffisante entre les particules de la poudre frittée, permettant l'arrachement d'électrons à l'un des deux grains jouant le rôle de cathode.
- **Étape (II)** : Les électrons ainsi émis se déplacent au sein d'une étincelle vers l'anode, qui subit alors une ionisation.
- **Étape (III)** : Le passage du courant au niveau du contact entraîne une augmentation de la température, ce qui provoque une fusion de la surface locale, créant une fine couche de liquide qui facilite les échanges de matière par évaporation-condensation
- **Étape (IV)** : La matière vaporisée forme un plasma qui se dépose sur les grains.
- **Étape (V)** : Un cou se forme entre les deux grains.

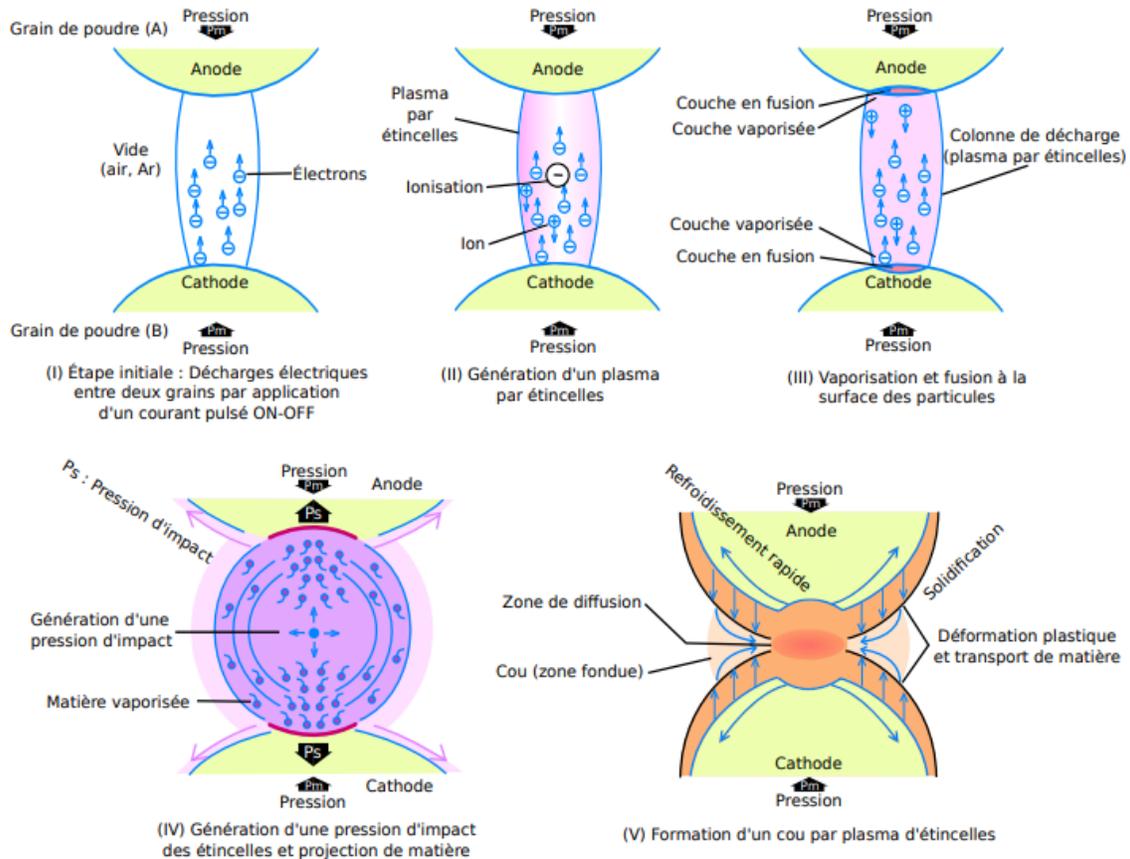


Figure 29. – Génération de plasma et d'étincelles lors du frittage SPS [142]

3.4. Paramètres influençant le procédé SPS

De nombreuses études ont démontré l'effet des paramètres de frittage SPS sur la microstructure et les caractéristiques des céramiques frittées. La prochaine partie de ce chapitre abordera et analysera l'influence des paramètres liés au frittage SPS, tels que l'effet électrique, la température de frittage, la pression et la vitesse de chauffage.

a) Effet du courant :

Le frittage associé à un courant électrique, y compris le frittage SPS, est chauffé par un courant continu qui entraîne une densification des céramiques à des températures extrêmement élevées, pouvant atteindre 2000°C à des vitesses de chauffage allant jusqu'à 1000°C/min. D'après les recherches de Suárez et ses collègues en 2013, il a été observé que l'impulsion de courant continu ON-OFF entraîne divers phénomènes tels que la création d'un plasma d'étincelles, la pression

d'impact des étincelles, le chauffage par l'effet joule et la diffusion du champ électrique [152, 153]. Cependant, les débats sur la formation d'un plasma d'étincelles dans les matériaux, provoqué par un courant électrique, sont nombreux. Plusieurs chercheurs ont défendu ce rôle du courant [154, 155], tandis que d'autres l'ont remis en cause en raison de l'absence de preuves expérimentales concluantes [156, 157].

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il a été prouvé que le courant électrique peut traverser l'échantillon conducteur et favoriser la diffusion de matière par électromigration (c'est-à-dire la migration d'espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique). Par ailleurs, dans le cas des matériaux isolants, la circulation du courant se fait principalement à travers la matrice en graphite, ce qui entraîne une négligence de la densité du courant dans l'échantillon. Ce qui signifie qu'il n'y a aucun transport de matière lié au passage d'un courant électrique. Dans leurs recherches sur le frittage d' Al_2O_3 , Makino [158] et Tomino et al [159] ont démontré qu'aucun courant ne traversait les échantillons d'alumine.

b) Effet de la vitesse de chauffe

En plus de la pression, l'un des avantages de la technologie SPS réside dans la capacité d'atteindre des vitesses de chauffage plus élevées (jusqu'à 1000 °C/min) que ceux de la technologie HP, ce qui permet de réduire considérablement les cycles de chauffage. Cette caractéristique est liée à la façon dont l'échantillon et la matrice sont chauffés dans la méthode SPS. La question à résoudre ici est de savoir si une vitesse de chauffage élevée a un impact positif sur la densification et la microstructure des céramiques frittées par SPS.

Malheureusement, plusieurs études sur l'influence de la vitesse de chauffage ont prouvé que le chauffage rapide a un impact négatif sur la transparence des céramiques obtenues par SPS à des températures supérieures à 1000 °C (Al_2O_3 [160], $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_5$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [32], MgAl_2O_4 [161, 162]).

Un chauffage trop rapide empêche d'homogénéiser la microstructure et d'éliminer les porosités, ce qui augmente la diffusion de la lumière [45]. En ce qui concerne l'impact de la vitesse de chauffage sur la taille des grains des céramiques obtenues par SPS, il a été observé que les échantillons frittés à une vitesse de chauffage plus élevée présentent une taille des grains plus faible. En effet, la croissance des grains nécessite un temps prolongé à haute température, durant lequel la mobilité des joints de grains est accrue [163].

Dans le travail de Morita et al.[161], l'influence de la vitesse de chauffe sur le frittage du spinelle $MgAl_2O_4$ à 1300 °C sous une pression de 80 MPa pendant 20 minutes a été étudiée. Ils ont attribué la dégradation de la transmission du $MgAl_2O_4$ aux pores résiduels causés par une vitesse de chauffage élevée, comme le montre la **Figure 30**. En revanche, la taille des grains reste inchangée, quelle que soit la vitesse de chauffage.

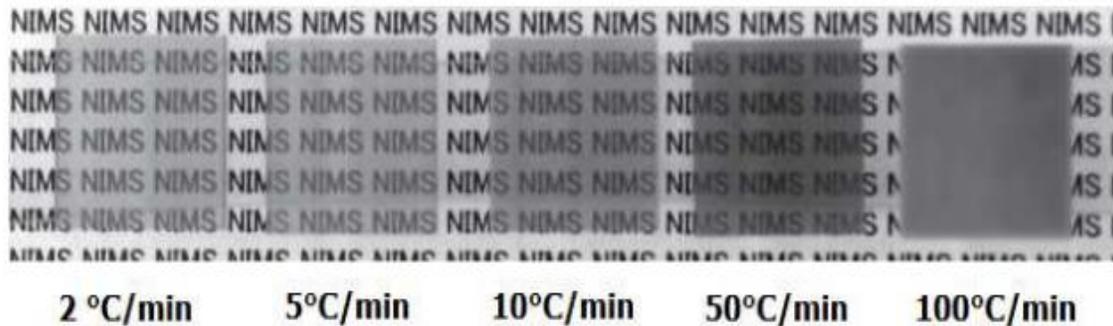


Figure 30. – Influence de la vitesse de chauffage sur l'évolution de la transparence de $MgAl_2O_4$ fritté par SPS [161]

Il est également important de prendre en considération l'impact de la vitesse de refroidissement, car un refroidissement rapide peut provoquer des contraintes résiduelles et des fissures dans les céramiques [45]. En règle générale, la vitesse de refroidissement est fixée à 100 °C/min, tandis que la pression est progressivement relâchée simultanément [5].

c) Effet de la température

Le paramètre qui a un impact important sur la densification, la microstructure et les caractéristiques des céramiques transparentes est la température de frittage. Puisque tous les processus de densification sont activés par la chaleur. Différentes recherches ont été menées afin de démontrer l'impact de la température sur le processus de frittage du spinelle. Parmi ces travaux, on peut mentionner l'étude de Morita et al. [162], qui ont développé un spinelle transparent ($RIT \approx 60\%$ à 500 nm) pour une température de 1300 à 1325°C et une pression de 80 MPa. On a observé une augmentation exponentielle de la taille des grains avec la température, dépassant 1 μm à 1400°C, tandis que la porosité résiduelle diminuait de 0,5 à 0,05 %.

Ces conclusions sont confirmées par les recherches menées par Kim et al. [164] et Fu et al. [119]. Ils ont constaté que la densification complète et la transparence la plus élevée ont été obtenues à

une température de frittage de 1275°C, tandis qu'une température plus élevée a entraîné la création d'une nouvelle porosité, probablement due à une croissance anormale des grains, ce qui a entraîné une diminution des propriétés optiques.

d) Effet de la pression

L'utilisation de la pression lors du processus de frittage SPS a été reconnue comme étant cruciale pour le processus. Elle remplit deux fonctions essentielles :

- Mécaniquement : la pression permet d'augmenter les points de contact et la destruction des agglomérats de la poudre ce qui favorise le réarrangement des particules et augmente la densité des corps verts.
- Intrinsèquement : la pression peut jouer un rôle essentiel en tant que force motrice supplémentaire qui modifie ou renforce les mécanismes de densification. Cela entraîne une réduction de la température de frittage ainsi qu'une limitation de la croissance des grains.

De plus, le moment pendant laquelle la pression est appliquée peut également avoir un impact sur la microstructure et la densité finale des céramiques transparentes. Selon certaines recherches dans la littérature [165-167], il a été démontré que l'application de la pression en deux étapes (la pression $P1 \leq 20$ MPa est appliquée au début du chauffage, tandis que la pression $P2$ élevée est appliquée à une température de l'ordre de 1250°C jusqu'à atteindre la température de frittage) a un impact significatif. Les auteurs ont trouvé qu'il est essentiel d'utiliser un pré-chargement faible afin d'éviter une coloration foncée au niveau du cœur d'échantillons, en raison de la formation de lacunes d'oxygène. Ensuite, l'utilisation d'une pression à haute température améliore la densification et conduit à une microstructure plus homogène [5].

Différents dispositifs SPS à haute pression ont été développés pour renforcer les effets de la pression, tels que le SPS froid (CSPS), le SPS à haute pression (HPSPS) et le SPS à poinçon déformable (DPSPS). La matrice en carbures cémentés WC-Co est utilisée dans la technologie de SPS froid, capables de supporter des pressions allant jusqu'à 600 MPa. Cependant cette technologie est limitée car le WC-Co se déforme à une température supérieure à 400 °C [168]. C'est la raison pour laquelle l'équipe de Grasso [169] a développé un nouveau dispositif HPSPS, qui est constitué de matrices/poinçons extérieurs en graphite et de matrices/poinçons intérieurs en composite de fibre de carbone (CFC). Ce dispositif peut supporter des pressions allant jusqu'à 400 MPa.

L'utilisation du dispositif à haute pression a permis de produire de l'alumine alpha entièrement transparente (65,4 %) et nanostructurée avec une taille de grain moyenne de 200 nm. Le DPSPS ($P \leq 2$ GPa) a été récemment développé par Muche et ses collègues [170] en utilisant un dispositif HPSPS avec des poinçons WC, en se basant sur leur déformation plastique sous les effets de pression et de température combinés. Le fluage des poinçons fournit des forces transversales favorisant le glissement des grains, et le spinelle transparent a été fritté sous 2 GPa à 720°C pendant 4 minutes [170]. Malgré son potentiel prometteur, la DPSPS semble être une option coûteuse en raison des poinçons WC à usage monovalent.

3.5. Avantages et inconvénients de la technologie SPS

Le frittage par plasma d'étincelles SPS comporte plusieurs bénéfices et désavantages par rapport aux autres méthodes de frittage [144] :

I. Les Avantages du frittage SPS :

- La méthode SPS peut être employée afin de fritter une variété de matériaux conducteurs et non conducteurs (tels que les métaux, les céramiques et les composites).
- Contrôle fiable des paramètres du processus de frittage et, par conséquent, contrôle de sa microstructure.
- Le SPS peut être utilisé en combinaison avec des techniques de frittage comme le SPS-HP, le SPS-frittage par micro-ondes, etc.
- Grâce à l'utilisation de températures inférieures d'environ 200-250 °C par rapport aux méthodes de frittage classiques, le SPS est un processus de frittage à basse température.
- Processus de frittage rapide (5-25 minutes), ce qui permet de contrôler la microstructure et la croissance des grains, notamment dans les matériaux nanostructurés.
- En une seule opération, les étapes de compactage et de frittage sont combinées.

- D'un point de vue économique, le coût des SPS est inférieur de 50 à 80 % à celui des méthodes de frittage traditionnelles. Le taux de production élevé, la vitesse de chauffage élevée et le temps de frittage réduit sont responsables de cette diminution des coûts.
- Le processus de densification rapide par SPS diminue les réactions indésirables, ce qui diminue la probabilité de formation de phases et de produits indésirables.
- Le SPS offre la possibilité d'utiliser une pression supérieure à celle des techniques de frittage traditionnelles, ce qui permet d'obtenir des densités élevées rapidement et à moindre température.
- Le SPS est capable de fritter des matériaux dissemblables sans les faire fondre. Cette méthode est extrêmement bénéfique pour produire des matériaux composites ayant une structure microstructurale homogène.
- Lors du processus SPS, la vitesse de chauffage élevée retarde la croissance et le grossissement des grains, ce qui permet d'atteindre des densités relatives élevées.

II. Les Inconvénients du frittage SPS :

- Il n'est possible de préparer que des formes symétriques simples.
- Un générateur de courant continu pulsé coûteux est nécessaire.
- Dans le cas des matériaux en poudre dont le diamètre est inférieur à 100 nm, il est envisageable de rencontrer un gradient de température important à l'intérieur des matériaux frittés, ce qui peut entraîner une densification non uniforme.

3.6. Contamination au carbone du spinelle transparent

Un des inconvénients de l'utilisation des processus de SPS réside dans la présence de carbone dans le produit final. La source du carbone peut entraîner diverses contaminations, comme [75] :

- Une **contamination superficielle** est observée à la surface de l'échantillon qui est directement en contact avec la feuille de graphite (Papyex), mais une opération de polissage des pastilles obtenues permet de supprimer cette contamination.

- Une **contamination supplémentaire** provenant des matières premières, telles que les résidus organiques présents dans la poudre ou le séchage/calcination de la poudre dans une atmosphère riche en CO. Selon Morita et ses collègues [48], il a été observé qu'une faible quantité de composés de carbone d'impuretés peut contaminer le spinelle fritté par SPS. En d'autres termes, la trace de CO₃ dans la poudre initiale a été transformée en carbone vitreux pendant le processus de frittage, à n'importe quelle température sélectionnée, avec des vitesses de chauffage inférieures à 10°C/min.
- Une **contamination de l'ensemble du volume de l'échantillon** : d'après les recherches [161], [42], les performances optiques du spinelle transparent ne sont pas conformes aux attentes, ce qui a été attribué à la présence de particules de carbone dans les porosités résiduelles. De plus, il a été suggéré que la présence de carbone dans l'atmosphère résiduelle lors des expériences SPS est due à la configuration en graphite de l'appareillage SPS. À haute pression, les phases de carbone peuvent se transformer en gaz CO et CO₂, ce qui laisse des canaux poreux le long des joints de grains [161]. Cela démontre que l'élimination de la contamination par le carbone de l'ensemble du volume de l'échantillon est difficile.

Dans de nombreuses études, la contamination du spinelle par le carbone a été étudiée en détail [48, 161, 171], il a été observé que la quantité de carbone contaminée est proportionnelle à la vitesse de chauffage. En effet, pour des vitesses de chauffage lentes, la contamination se produit uniquement dans une couche superficielle d'une épaisseur de 300 µm, ce qui simplifie considérablement la problématique. Si la vitesse de chauffage aussi élevée que 100 °C/min, la concentration la plus élevée de contamination par le carbone est toujours observée dans les couches superficielles, mais la contamination diffuse dans tout le volume de l'échantillon lui-même.

Il est possible d'éliminer la contamination par le carbone en modifiant l'isolation de la poudre en feuille graphite en utilisant une feuille de métal de transition (Mo [172] ou Pt [173]). Cependant, l'utilisation de ces feuilles présente des inconvénients tels que le coût élevé de ces matériaux et la difficulté de retirer les feuilles minces sans les casser après le frittage.

Une autre solution consiste à utiliser du LiF en tant qu'additif de frittage (0,5 à 2 wt%), ce qui permettrait également de nettoyer les échantillons contaminés frittés par SPS. Certains chercheurs [171, 174] suggèrent que le LiF réagit avec le carbone de l'environnement de frittage, créant ainsi des gaz volatils (CF)_n. L'excès de Li résiduel a entraîné une augmentation des lacunes d'oxygène

dans le réseau, ce qui améliore le transport de masse, mais entraîne un grossissement des grains et une diminution de leurs propriétés mécaniques.

Il a récemment été démontré par Morita et ses collègues [105] que le pré-recuit de la poudre de départ peut également diminuer la contamination par carbone et améliorer la transparence du spinelle fritté par SPS.

Chapitre 3

Procédure expérimentale

Dans ce chapitre, nous définirons une méthode pour préparer les échantillons de spinelle transparent en utilisant la technique de frittage SPS. La première section de ce chapitre expose les poudres commerciales utilisées dans cette étude, en fournissant des informations sur leurs caractéristiques morphologiques et structurales, ainsi que sur leurs compositions chimiques. Dans la deuxième section, nous abordons la présentation du protocole expérimental de frittage SPS des divers échantillons, ainsi que les techniques de polissage qui ont été mises en œuvre sur ces échantillons obtenus. Dans la partie finale, on présente les divers moyens et techniques expérimentaux utilisés pour caractériser les échantillons.

Chapitre 3 – Procédure expérimentale

1. Objectif du travail

La demande de matériaux innovants alliant viabilité économique, rentabilité et hautes tolérances a conduit à la fabrication de nouveaux éléments optiques. Les céramiques transparentes sont privilégiées en raison de leurs qualités optiques exceptionnelles et de leur grande durabilité pour les applications optiques. Les propriétés remarquables de la spinelle ($MgAl_2O_4$) ont démontré leur potentiel dans le développement de matériaux transparents, tels que leur transmission élevée (87%), leur dureté élevée, leur résistance aux fissures et leur faible conductivité thermique.

Le but de ce travail est d'obtenir des spinelles $MgAl_2O_4$ transparents qui possèdent des propriétés optiques très importantes et de meilleures propriétés mécaniques (dureté, résistance mécanique et résistance à l'usure élevée). Le procédé utilisé pour obtenir ces céramiques polycristallines est le frittage SPS (Spark Plasma Sintering). Pour atteindre cet objectif, le frittage SPS de nanopoudres de spinelle commercial (S25 CRX 12 et S25 CRX 14) a été réalisé à différentes températures (1300, 1350 et 1400 °C). Les effets de la température de frittage sur la microstructure, ainsi que sur les propriétés optiques et mécaniques du spinelle $MgAl_2O_4$ fabriqué, ont été étudiés. La résistance aux rayures et la capacité à maintenir une bonne qualité de surface et de transmission après le sablage du spinelle fabriqué ont également été examinées.

2. Analyse des nanopoudres

2.1. La composition et la pureté chimique

Les matières premières ont été analysées chimiquement par spectromètre à fluorescence des rayons X type Rigaku ZSX PrimusIV, et les résultats correspondants des deux types de nanopoudres sont présentés dans le **Tableau 3**. Ces résultats montrent clairement que la composition chimique du spinelle S25 CRX 12 est de 69,2 % d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et de 30,8 % d'oxyde de magnésium MgO. Le S25 CRX 14, quant à lui, contient respectivement 71,7 % d'alumine, 28,3 % de MgO et 0,0406 % de SO_3 . D'après les résultats obtenus, on peut voir que la poudre de spinelle S25 CRX 12 a une pureté plus élevée par rapport à l'autre type de poudre (S25 CRX 14). Le soufre présent

dans la poudre est produit lors de la synthèse de ces spinelles selon le procédé ALUN à partir de précurseurs sulfatés [175].

Tableau 3. – Composition chimique des poudres du spinelle $MgAl_2O_4$ en % massique d'oxyde

Spinelle	MgO	Al_2O_3	SO_3
S25 CRX 12	30.8	69.2	0
S25 CRX 14	28.29	71.67	0.04

2.2. Composition cristallographique (Phases cristallines)

La phase cristalline présente dans la poudre a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 advance. Une source de cuivre à rayonnement monochromatique de longueur d'onde $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ a été utilisée et le spectre a été enregistré dans la gamme 2θ de 5 à 120° . Le diffractogramme a été traité à l'aide du logiciel HighScore.

La **Figure 31** montre les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des deux poudres. D'après cette dernière, on note la présence de pics de diffraction correspondant aux plans cristallographiques du spinelle $MgAl_2O_4$ de structure cubique avec la symétrie Fd-3m. Selon le modèle DRX, (JCPDS No.021-1152), l'absence de pics supplémentaires indique que la poudre commerciale étudié n'a qu'une seule phase spinelle.

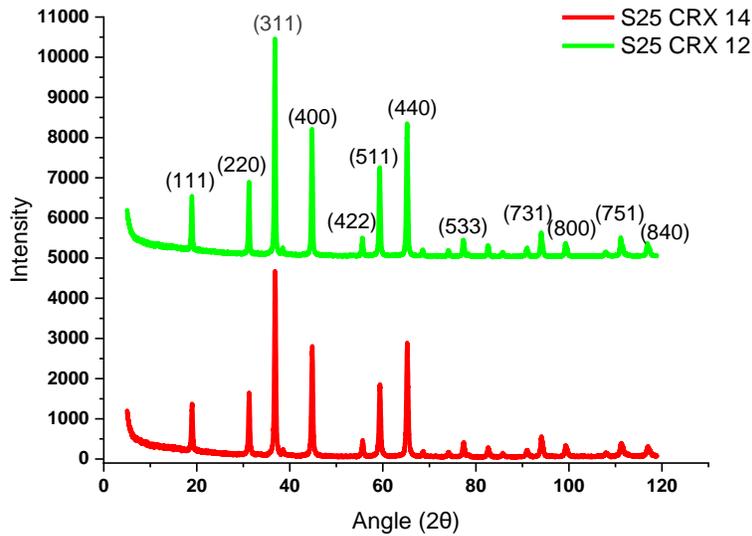


Figure 31. – Les spectres de DRX des différentes poudres du spinelle S25 CRX 12 et S25 CRX 14

La taille moyenne des cristallites D (en nm) a été estimée par la formule de Scherrer (Formule 14) sur les pics les plus intenses des diffractogrammes [176].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

Avec : k, la constante de Scherrer égale à 0,89

λ , la longueur d'onde de rayonnement de la raie $K\alpha$ du cuivre égale à 1,54056 Å

β , la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM (Full Width at Half Maximum) (en rad)

θ , la position du pic (en rad)

Après calculs, nous constatons que les résultats obtenus pour les nanopoudres S25 CRX 12 et S25 CRX 14 sont respectivement de 45,56 nm et 58,90 nm, d'où la valeur de taille des cristaux de S25 CRX 14 plus grande que la S25 CRX 12.

2.3. Spectroscopie infrarouge par transformation de Fourier (FTIR)

Pour déterminer les liaisons trouvées dans la structure de spinelle $MgAl_2O_4$, nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Perkin Elmer, dans une gamme de

nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés en mélangeant une quantité de 1% de la poudre avec 99% de Kbr et en compactant en pastilles cylindriques.

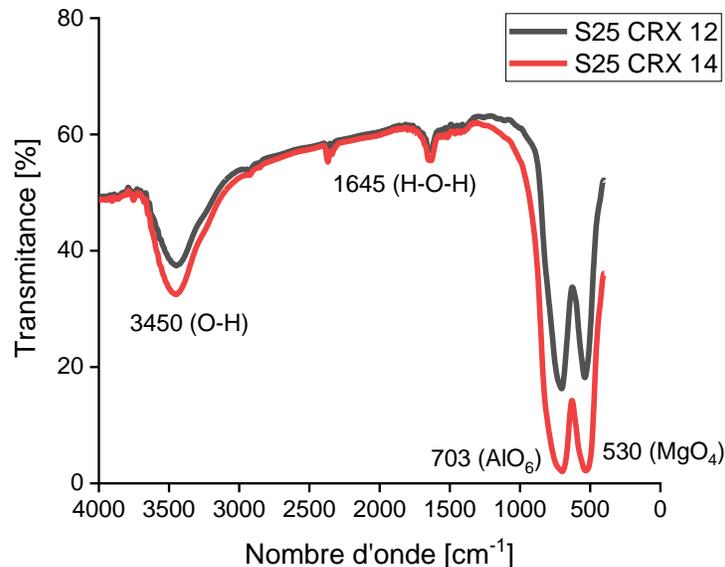


Figure 32. – Spectre IR de la poudre du spinelle commercial

La **Figure 32** montre les spectres FTIR des deux poudres. Deux bandes majeures à 530 et 703 cm^{-1} sont visibles sur cette figure, qui peuvent être attribuées à deux modes vibrationnels typiques différents. La première bande est attribuée aux vibrations des tétraèdres MgO_4 et le second pic correspond aux vibrations des octaèdres AlO_6 [177, 178], [48]. Concernant les larges bandes à 3450 et à 1645 cm^{-1} , elles peuvent être affectés par le mode de vibration (OH) dû à l'eau adsorbée en surface et aux espèces hydroxydes en poudre [48, 179, 180].

2.4. Morphologie de la poudre

La morphologie de la poudre, l'état d'agglomération et la taille des particules sont des facteurs importants qui affectent la densification lors du compactage et du frittage des céramiques. Pour évaluer ces facteurs, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) de type SUPRA 55 VP.

Les observations MEB des deux poudres, S25 CRX 12 et S25 CRX 14, illustrées respectivement sur les **Figures 33-A** et **33-B**, montrent que les poudres ont des particules nanométriques avec une

morphologie pseudo-sphérique. De plus, les deux poudres présentent une forte agglomération. Cette agglomération est liée à la méthode de société Baikowski utilisée pour synthétiser ces poudres. Par rapport à la poudre S25 CRX 14, les particules de la poudre S25 CRX 12 sont plus fines et des agglomérats de taille plus variable sont présents.

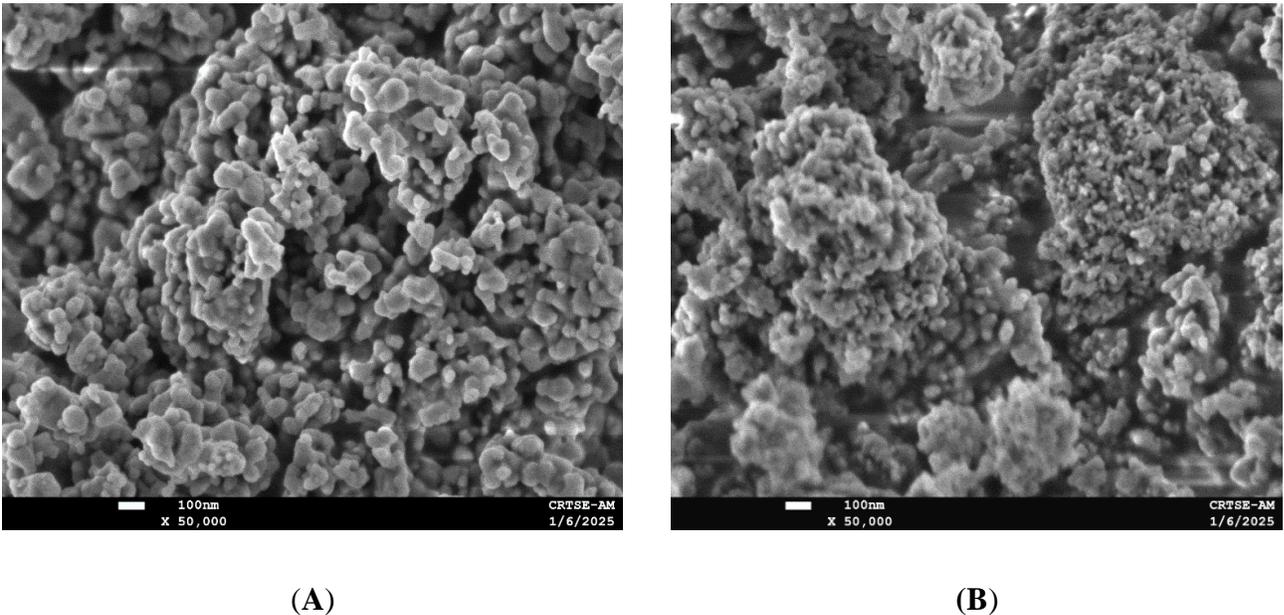


Figure 33. – Observation au MEB de poudre de spinelle S25 CRX 12 (A), S25 CRX 14 (B)

2.5. Distribution granulométrique (Analyse granulométrique)

L'analyse granulométrique de la poudre de spinelle a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser de type HORIBA, Partica LA-960, les mesures ont été faites avec une suspension (poudre en suspension dans l'éthanol). La **Figure 34** illustre la distribution granulométrique des nanopoudres, cette analyse de courbe montre une distribution gaussienne monomode pour chaque poudre. A noter également que la poudre S25 CRX 12 a une distribution plus fine, allant de 0,82 à 1,3 μm , avec une taille moyenne de 0,94 μm . D'autre part, la poudre S25 CRX 14 a une distribution granulométrique de 0,9 à 1,4 μm avec une valeur moyenne de 1,2 μm .

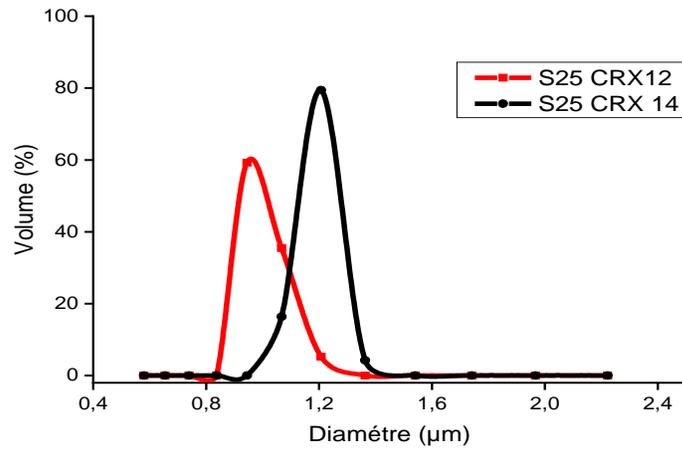


Figure 34. – Distribution granulométrique des poudres du spinelle $MgAl_2O_4$

Pour obtenir des informations plus détaillées sur la distribution granulométrique, une courbe de volume cumulé a été réalisée, illustrée sur la **Figure 35**. De plus, certains des paramètres normalisés de cette distribution sont présentés dans le **Tableau 4**. Il est clair que ces poudres sont très fines, mais il est remarqué que les valeurs d_{10} , d_{50} et d_{90} de la poudre S25 CRX 12 sont inférieures à celles de la poudre S25 CRX 14.

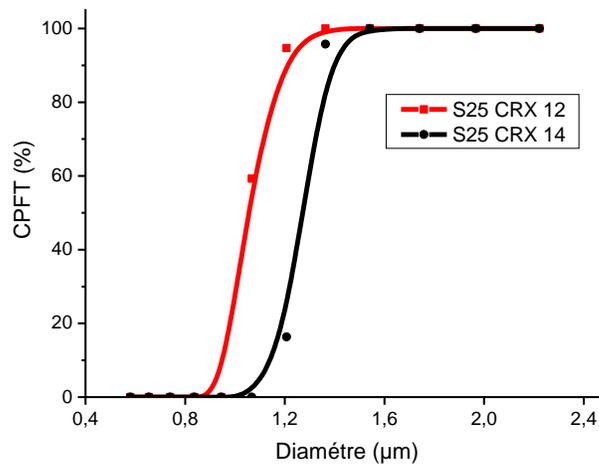


Figure 35. – Pourcentage cumulatif de nos poudres

Tableau 4. – Paramètres de la distribution granulométrique

Variable	S25 CRX 12	S25 CRX 14
D10 [μm]	0.95	1.14
D50 [μm]	1.06	1.29
D90 [μm]	1.18	1.36

3. Frittage SPS des poudres de spinelle

Dans cette étude, les nanopoudres ont été frittées avec une machine de frittage SPS (FCT System HPD25, Allemagne). Pour fabriquer des pastilles de 20 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, on place 3,5 g de poudre dans un moule en graphite (**Figure 36**). Une feuille de papyex est placée autour de l'échantillon en contact avec le piston pour faciliter le prélèvement de l'échantillon et améliorer le contact électrique entre le piston et la poudre. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un pyromètre radial positionné à mi-hauteur de la matrice, à 3 mm de l'échantillon.

Les pastilles ont été produites sous une pression d'environ 73 MPa et des températures de frittage de 1300, 1350 et 1400 °C. La vitesse de chauffage était de 100 °C/min jusqu'à 800 °C, puis de 10 °C/min jusqu'à 1100 °C et de 1 °C/min jusqu'à la température de frittage finale (**Figure 37**). Le changement de la vitesse de chauffage pendant le processus de frittage SPS peut affecter de manière significative la densité et la microstructure du matériau fritté. Des vitesses de chauffage élevés peuvent réduire la densification et affecter négativement les propriétés optiques et mécaniques. D'autre part, une vitesse de chauffage trop faible peut rendre le processus de frittage trop long. Par conséquent, comme rapporté par Morita et al. [162], trouver le bon équilibre des vitesses de chauffage est important pour obtenir les propriétés souhaitées du matériau final. Ce cycle de frittage de poudre de spinelle a été développé sur la base des recherches de Bonnefont et al. [43] et Benaissa et al. [121].

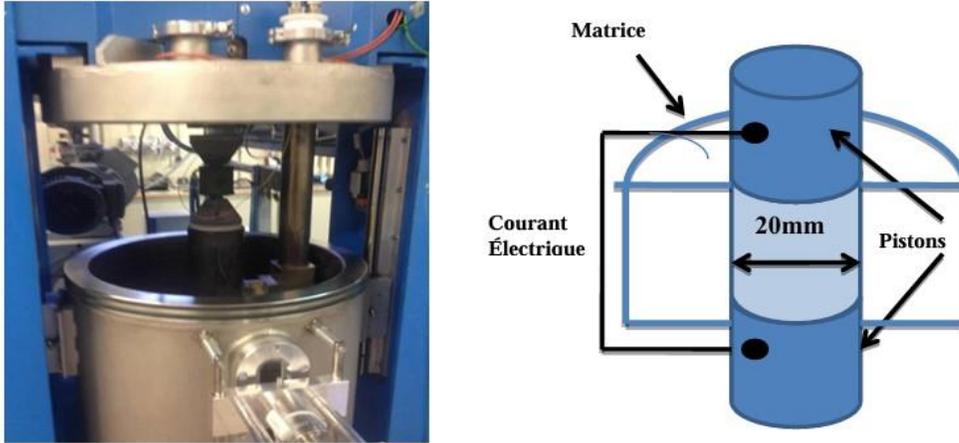


Figure 36. – Montage de frittage SPS [93]

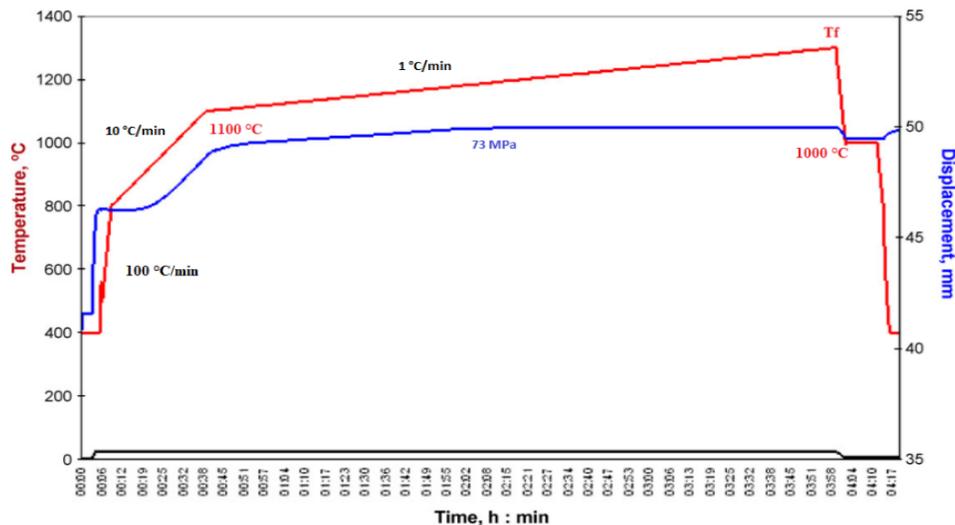


Figure 37. – Cycle de frittage utilisé [8]

4. Polissage des échantillons

Avant de caractériser les pastilles frittées, les deux faces de l'échantillon ont été polies pour éliminer les défauts de surface et la carbonatation de la matrice de graphite. La procédure de polissage utilisée dans cette étude était la même que celle rapportée dans l'étude de [121]. Ce polissage est réalisé à l'aide d'une polisseuse automatique Mecatech 334 à un seul poste (**Figure 38**). Le dispositif est constitué d'un disque cylindrique de diamètre $\varnothing=30$ cm animé d'un mouvement rotatif à une vitesse V_p et d'une tête de polissage avec porte échantillon permettant de polir plusieurs

échantillons en même temps. Différents paramètres de réglage du polissage (vitesse du disque, vitesse et force de la tête, temps de cycle, débit de suspension abrasive, etc.) sont réglés dans la partie tactile de cette polisseuse. L'échantillon après polissage est obtenu avec une épaisseur d'environ 2mm.

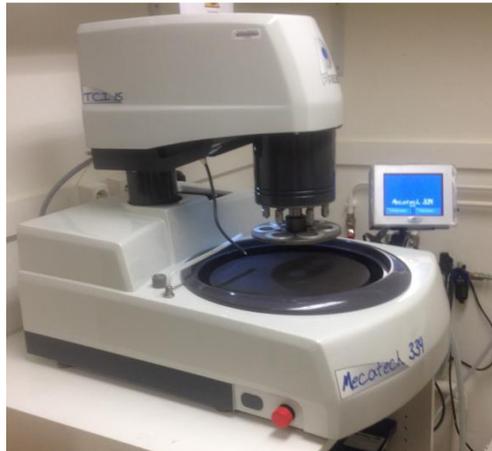


Figure 38. – Polisseuse automatique Mecatech 334

5. Moyens et techniques de caractérisation utilisés

5.1. Mesure de la densité

La densité des échantillons frittés a été mesurée par immersion dans de l'eau distillée, et déterminée selon le principe d'Archimède : « un corps plongé dans l'eau est soumis à une poussée vers la surface égale au poids du volume d'eau déplacé » [181].

La densité relative a été calculée selon la formule de l'équation 15. Et avant de mesurer la densité, les échantillons ont été placés dans une étuve à 120 °C pendant 24 heures, dans le but d'éliminer les traces de solvants et d'humidité.

$$d_{rel} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \times \frac{\rho_{eau}}{\rho_{theo}} \times 100 \quad (15)$$

Avec :

d_{rel} , densité relative de l'échantillon (%)

m_s , la masse sèche (g)

m_i , la masse immergée dans l'eau (g)

m_h , la masse humide (g)

ρ_{eau} , la masse volumique de l'eau ($\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$)

ρ_{theo} , la masse volumique théorique du spinelle ($\rho_{\text{theo}} = 3,58 \text{ g/cm}^3$)



Figure 39. – Illustration du montage de mesure de la densité

5.2. Microscopie électronique à balayage

La microstructure des échantillons a été identifiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM, JSM-7001F, JEOL, Japon). Son principe de fonctionnement repose sur l'interaction électron-matière et fournit des images de très bonne résolution (1,2 nm à 15 kV). Ce MEB permet d'effectuer également l'analyse élémentaire EDS.

La taille des particules a été déterminée à partir des images MEB à l'aide du logiciel ImageJ avec un facteur de correction de 1,22 [6].

2.3. Microscope optique

L'observation microscopique de la surface de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un microscope optique de type MEIGI TECHNO série MT8500 (voir **Figure 40**). Ce microscope fonctionne en transmission ou en réflexion, ce qui facilite l'observation et l'évaluation des échantillons.



Figure 40. – Microscope optique MEIGI TECHNO MT 8500

5.4. Microscope à force atomique

La topographie de surface des échantillons a été déterminée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) de type BRUKER 3100. Leur principe repose sur le balayage de chaque point de la surface avec une sonde constituée d'une pointe fine. De plus, l'appareil peut également calculer la rugosité de la surface (R_q ou RMS), cette dernière représentant la moyenne quadratique des valeurs absolues des déviations des hauteurs du profil (Z) par rapport à la ligne moyenne enregistrée l (nm) [182].

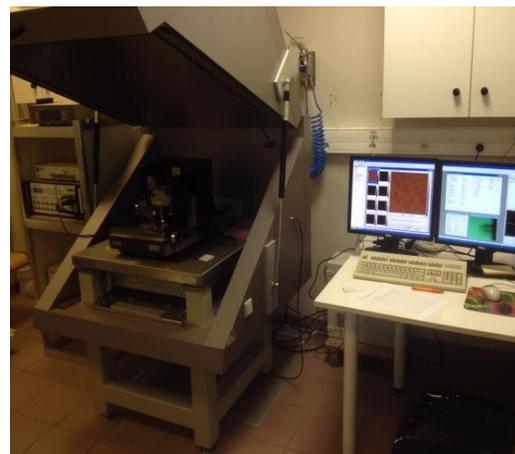
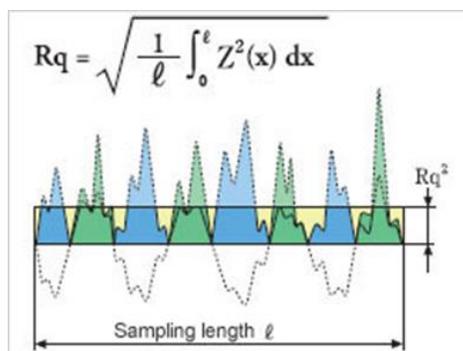


Figure 41. – Microscope à force atomique (BRUKER 3100) utilisé

5.5. Spectroscopie UV-Visible

Les mesures de transmission optique ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-Vis/NIR V-670, Jasco) dans la plage de longueurs d'onde allant de 200 nm à 1200 nm, voir **Figure 42**.



Figure 42. – Spectrophotomètre (UV-Vis/NIR V-670, Jasco).

a) Mesure de la Transmission en ligne réelle RIT

La transmission en ligne réelle RIT « Real In-Line Transmission » : Partie de la lumière qui traverse une surface spéculaire sous un angle d'ouverture de $0,5^\circ$. Cette propriété permet d'évaluer la transparence de l'échantillon (**Figure 43**).

Étant donné que la transmission optique expérimentale est influencée par plusieurs facteurs, des facteurs tels que l'épaisseur de l'échantillon (d) et le coefficient de diffusion total (χ) peuvent être déterminés.

Les échantillons après polissage n'auront pas la même épaisseur. Pour faciliter les comparaisons entre des échantillons de différentes épaisseurs et avec la littérature, la transmission expérimentale à une épaisseur spécifique ($d_2 = 0,88$ mm) doit être normalisée à l'aide de la formule d'Apetz [6] :

$$\mathbf{RIT}(d_2) = (1 - R_s) \left(\frac{\mathbf{RIT}(d_1)}{1 - R_s} \right)^{\frac{d_2}{d_1}} \quad (16)$$

Avec R_s facteur de réflexion totale de la surface normale ($\sim 0,14$) et d_1 : épaisseur réelle de l'échantillon

Le coefficient de diffusion χ (m^{-1}) des échantillons s'exprime par la formule suivante [6] :

$$\gamma = \frac{\ln\left(\frac{1 - RS}{\text{RIT}(d_2)}\right)}{d_2} \quad (17)$$

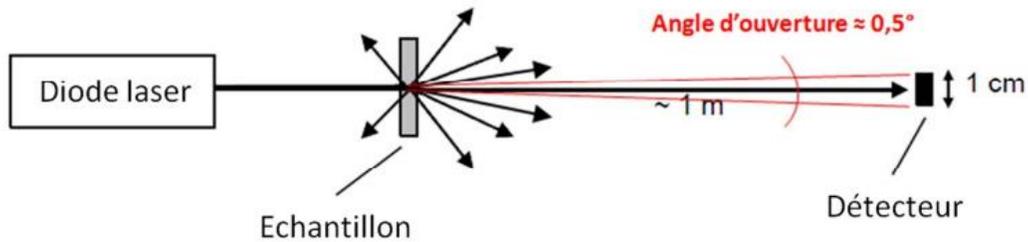


Figure 43. – Schéma de montage pour mesure la transmission en ligne réelle RIT [6]

De plus, ce spectromètre est équipé d'une sphère d'intégration (**Figure 44**), qui permet la mesure de plusieurs propriétés optiques : transmission totale TFT, transmission diffuse TD, réflexion totale RT et réflexion RD.



Figure 44. – Sphère intégrante associée au spectrophotomètre Jasco 600

b) Mesure de la Transmission totale TFT et diffuse Td

La transmission totale (Total forward transmission TFT) : c'est la quantité totale de la lumière transmise à travers un matériau (**Figure 45**). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration, le principe de mesure du TFT est illustré à la **Figure 46**.

Après cette mesure, la transmission diffusée peut être dérivée en utilisant la relation suivante :

$$T_d = T_{FT} - R_{IT} \quad (18)$$

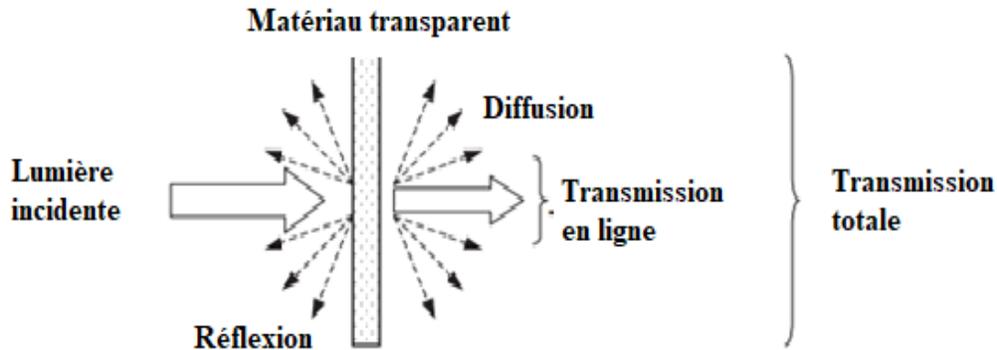


Figure 45. – Schématisation de l'interaction de la lumière avec un matériau optiquement transparent

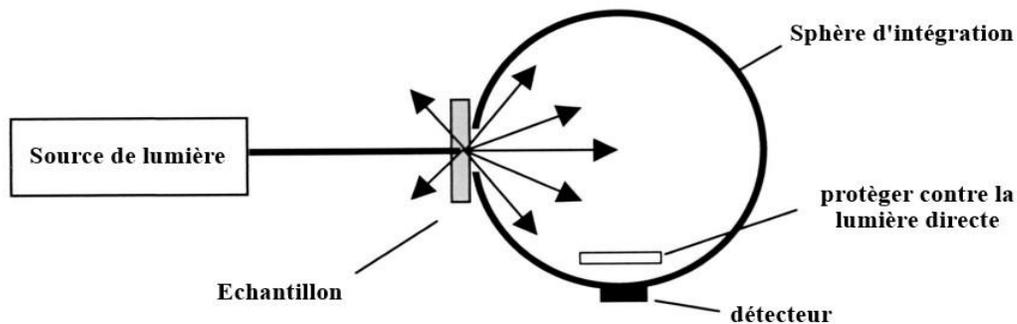
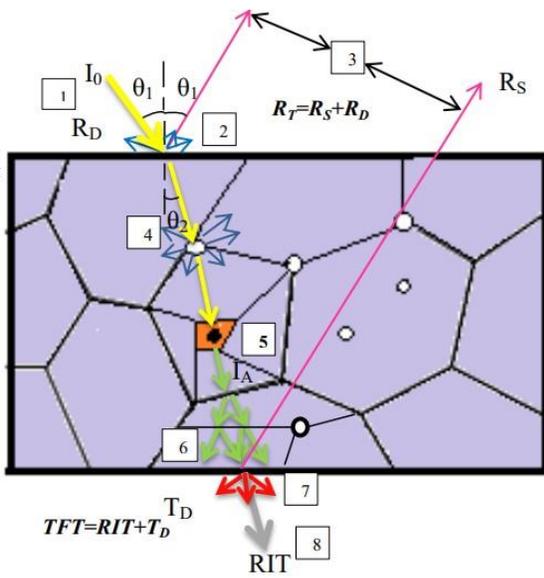


Figure 46. – Principe de mesure de la transmission totale TFT [6]

c) Mesure de la réflexion totale et de la réflexion diffuse

La réflexion de la lumière signifie la défaillance d'un faisceau lumineux vers la source lumineuse lorsqu'il pénètre dans un matériau. Elle est influencée par plusieurs facteurs tels que rugosité, porosité et longueur d'onde (**Figure 47**).



- 1- Rayon incident d'intensité I_0 .
- 2- Réflexion diffuse R_D .
- 3- Réflexion spéculaire R_S due aux deux surfaces de l'échantillon.
- 4- Diffusion du rayon réfracté due à la porosité.
- 5- Absorption I_A due à l'impureté ou seconde phase.
- 6- Diffusion due au joint de grain (biréfringence).
- 7- Transmission diffuse T_D .
- 8- Transmission en ligne RIT .

Figure 47. – Illustration des plus importants mécanismes de diffusion de la lumière d'un matériau bi réfringent [93]

Si le rayonnement réfléchi par une surface se produit dans une direction, la réflexion est appelée réflexion spéculaire ; si le rayonnement est réfléchi dans toutes les directions en raison des inhomogénéités du milieu, une réflexion diffuse se produit.

La réflexion totale (RT) est définie comme la somme de la réflexion spéculaire (RS) et de la réflexion diffuse (RD) de deux surfaces d'échantillon, et ces paramètres ont été mesurés à l'aide d'une sphère d'intégration. Le principe de la mesure de RT est illustré à la **Figure 48**.

$$RT = RS + RD \quad (19)$$

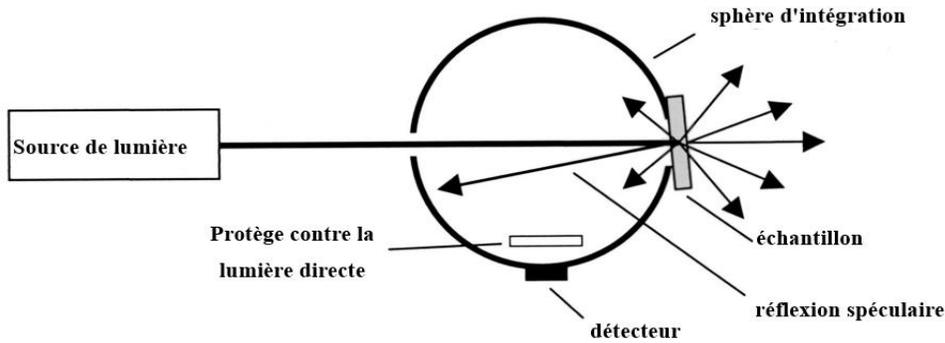


Figure 48. – Principe de mesure de la réflexion totale (RT) [6].

5.6. Mesure du Gap Optique

Le gap optique E_g correspondant à l'énergie nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence vers la bande de conduction. Elle détermine les propriétés électriques d'un matériau (isolants, semi-conducteurs et conducteurs). Dans le domaine visible, les matériaux transparents ont nécessairement une énergie de gap supérieure à l'énergie d'un photon (3,1 eV à une onde de λ égale à 400 nm), Par conséquent, les matériaux qui présentent un gap plus élevé (isolants et semi-conducteurs) sont plus susceptibles de présenter une transparence dans le domaine du visible [4].

L'énergie de la bande interdite optique (E_g) peut être calculée à partir du spectre d'absorption en utilisant l'équation de Tauc [183]. Pour les transitions directes, le coefficient d'absorption α en fonction du gap (E_g) s'exprime par la relation suivante [184] :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (20)$$

Avec : A : constante. ν : fréquence des photons, h est la constante de Planck ($4,1357 \times 10^{-15}$ eV) α (cm^{-1}) est le coefficient d'absorption qui peut être calculé à partir de la transparence optique selon l'équation:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (21)$$

Où : T (%) : la transmission. d : l'épaisseur de l'échantillon.

L'énergie des photons incidents ($h\nu$) peut être calculée comme suit :

L'énergie de photon $h\nu$ (eV)

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (21)$$

En conséquence, E_g est déterminé en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$

5.7. Réfractomètre d'Abbe

L'indice de réfraction (n) est une propriété optique importante et est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ($C= 3,10^8 \text{ m.s}^{-1}$) et la vitesse de la lumière dans d'autres milieux C_m [51]. L'indice de réfraction des échantillons de spinelle transparents a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre Abbe (NOVEX 98,490) avec une précision de 0,0002. De plus, une solution de bromo-naphtalène a été utilisée comme solution d'étalonnage pour assurer un bon contact entre l'échantillon et le dispositif.



Figure 49. – Réfractomètre d'Abbé utilisé

5.8. Mesure de dureté Vickers

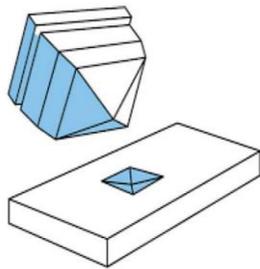
La dureté du matériau est une propriété mécanique importante dans les céramiques transparentes. Le type de dureté varie en fonction du pénétrateur utilisé. La dureté Vickers a été mesurée à l'aide d'un pénétrateur Vickers constitué d'une pointe en diamant en forme de pyramide, d'une base carrée et d'un angle de pointe de 136° entre les surfaces opposées (Figure 50).

Dans cette étude, un duromètre Zwick/Roell ZHU 2,5 (Allemagne) est utilisé, les charges utilisées varient entre 5 et 11 N, le taux de chargement est de 0,5 mm/min et le taux de décharge est de 0,1 mm/min.

La dureté Vickers H_V [GPa] a été calculée à l'aide de la formule suivante [185] :

$$H_V = 0.0018544 \times (F/L)^2 \quad (22)$$

Où F est la charge d'indentation appliquée [N] et L est la longueur moyenne des diagonales de l'empreinte d'indentation [mm]



(a) Schéma de l'indentation Vickers



(b) Microduromètre Zwick

Figure 50. – Schéma descriptif d'une mesure de dureté Vickers et duromètre utilisé

5.9. Mesure du module d'Young

Le contrôle par ultrasons est une technique non destructive permettant de mesurer le module élastique des céramiques transparentes. Cette technique est basée sur la mesure du temps de transmission des impulsions ultrasonores à travers l'échantillon. Pour cette mesure, un oscilloscope LeCroy est utilisé pour générer et recevoir des impulsions ultrasonores. Une fois mesuré le temps de propagation des ondes ultrasonores dans l'échantillon, la vitesse de ces ondes est déterminée par la formule suivante :

$$v = \frac{2e}{t} \quad (23)$$

Avec e : l'épaisseur de l'échantillon [mm] et t : le temps de transmission [s].

Le module d'Young E est mesuré par l'équation suivante [93] :

$$E = 2\rho V_T^2(1 - \nu) \quad (24)$$

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2V_L^2 - 2V_T^2} \quad (25)$$

Où

ρ : la masse volumique de l'échantillon

V_L : la vitesse des ondes ultrasonores longitudinale [m/s].

V_T : la vitesse des ondes ultrasonores transversale [m/s].

ν : coefficient de Poisson

5.10. Mesure de la ténacité

La ténacité KIC est la capacité d'un matériau à résister à la propagation des fissures [186] et peut être déterminée en mesurant la longueur des fissures provoquées par l'indentation Vickers.

Il existe plusieurs modèles permettant de déterminer la valeur de ténacité en fonction de la forme de ces fissures [187-189] (**Figure 51**) :

- Les **fissures de Palmqvist** se forment seulement aux extrémités de l'indentation
- Les **fissures médianes** forment un demi-disque sous l'empreinte

Ces modèles ont calculé le rapport entre la fissure radiale et la diagonale (c/a ou l/a) de l'empreinte.

Si le rapport est supérieur à 2,5, ce sont des fissures médianes, et si le rapport est inférieur à 2,5, ce sont des fissures Palmqvist.

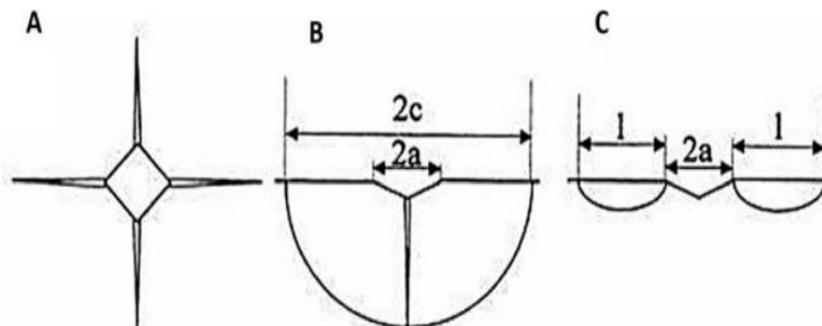


Figure 51. – Schéma représentant l’empreinte et les fissures après une indentation Vickers : (A) empreinte Vickers, (B) Médiannes, (C) Palmqvist [190].

Dans cette étude, nous trouvons que le rapport c/a pour la charge appliquée (5N) est supérieur à 2.5 donc on a des fissures de type médianes et le facteur de ténacité K_{IC} s’effectue à l’aide de l’équation suivante [187, 191] :

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{Hv} \right)^{1/2} \times \left(\frac{F}{C^{3/2}} \right) \quad (16)$$

Où Hv est la dureté Vickers (GPa)

E : module de Young (GPa)

F : charge appliqué (N)

C : longueur moyenne de fissure radiale (m)

5.11. Tribomètre

Des tests tribologiques ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre CSM (version 4.5.Q, Peseux, Suisse) utilisant une bille d'alumine (\varnothing 6 mm) comme broche et en frottant l'échantillon fritté en forme de disque. Chaque échantillon a été frotté avec une force normale de 10 N, un rayon de glissement de 6,2 mm, une vitesse linéaire de 100 tr/min et une durée de test de 15 minutes. Tous les tests de tribologie ont été réalisés dans un environnement sec avec une température ambiante de 20 °C et une humidité d'environ 40 %.

Dans toutes les expériences, le coefficient de frottement a été mesuré en fonction du temps. Pour évaluer cela, nous avons utilisé la microscopie à transmission optique pour mesurer la largeur des traces d'usure.



Figure 52. – Tribomètre utilisé

5.12. Appareil de rayage

Des tests de rayure linéaire progressifs ont été réalisés à l'aide d'un testeur de rayure CSM Revetest équipé d'un pénétrateur diamant Rockwell de rayon $200\ \mu\text{m}$ sous une charge augmentant progressivement de 1 à 60 N. De plus, tous les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions environnementales avec une vitesse de charge de 59 N/min, vitesse latérale de déplacement 5 mm/min et une longueur de la rayure de 5 mm.

Pour tous les tests, la profondeur de pénétration, les charges appliquées et les émissions acoustiques ont été enregistrées pour caractériser la fissure et déterminer la force critique. Enfin, les rayures ont été examinées au microscope optique.



Figure 53. – Appareil de rayage CSM

5.13. Dispositif de sablage

Pour les essais de sablage, les spinelles transparents ont été érodés à l'aide d'un dispositif de sablage de type horizontal (**Figure 54**). Ce dernier est conforme aux normes DIN 50 332 et ASTM G76. Un sable naturel provenant de la région d'El-Oued (sud-est de l'Algérie) a été utilisé comme matériau érodable. La **Figure 55** montre que ce sable présente différents grains de formes différentes et avec un indice d'allongement ($E_i = D_{max}/d_{max}$) de 1,44. Il présente une granulométrie assez homogène comprise entre 250 et 500 μm avec une taille moyenne des particules de 374 μm (**Figure 56**). La composition chimique de ce sable a été indiquée dans le **Tableau 5**. Les échantillons de spinelle fabriqués ont été sablés sur une face dans les conditions suivantes :

- Masse projetée : $m = 200 \text{ g}$
- Vitesse du flux d'air : $v = 30 \text{ m/s}$
- Angle d'impact : $\alpha = 90^\circ$
- Distance entre la sortie de la buse et l'échantillon : $x = 50 \text{ mm}$.



Figure 54. – Dispositif de sablage utilisé

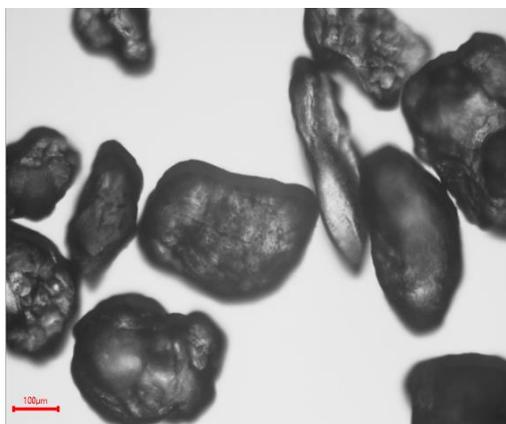
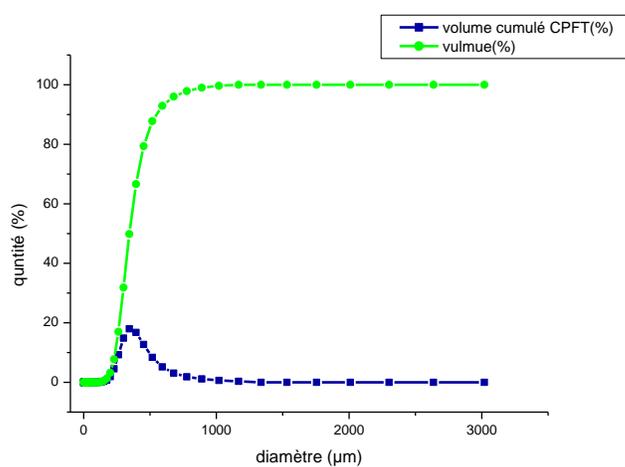


Figure 55. – Micrographie d'un échantillon du sable montrant l'aspect, la forme et la couleur des grains



Diamètre moyen	374,66 µm
D (0.1)	236,72 µm
D (0.5)	344,63 µm
D (0.9)	548,55 µm

Figure 56. – Distribution granulométrique du sable de taille (250-500 µm)

Tableau 5. – Composition chimique du sable utilisé

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SrO
% en masse	90.8	3.86	1.36	1.32	1.22	0.592	0.459

5.13. Microscope confocal

La différence de rugosité de surface de l'échantillon avant et après le sablage peut refléter son taux de dommage suite à son exposition à l'érosion. À cette fin, les paramètres de rugosité ont été mesurés avant et après le sablage, à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser 3D Leica DCM 8 (**Figure 57**). Deux paramètres principaux ont été choisis pour évaluer la rugosité sur la base de cet essai : la rugosité quadratique moyenne (R_q) selon la norme ISO 4287 et la hauteur quadratique moyenne (S_q) selon la norme ISO 25178.

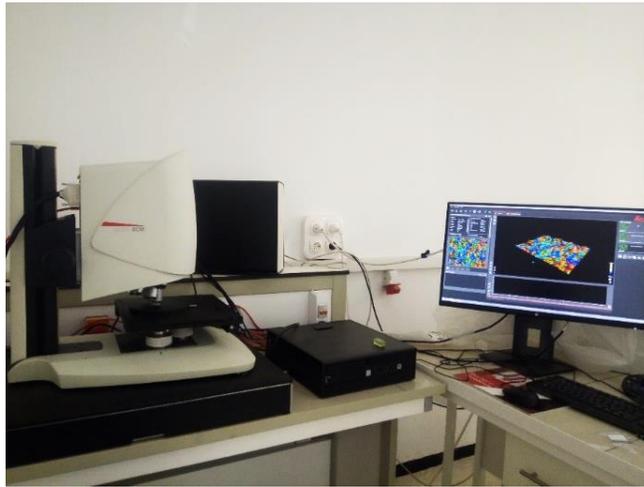


Figure 57. – Microscope confocal utilisé

Chapitre 4

Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous exposerons les diverses caractéristiques des échantillons de spinelle transparents obtenus par le processus de frittage SPS. La première partie de ce chapitre aborde la caractérisation microstructurale et les résultats de mesures de la densité des échantillons. La deuxième partie de ce chapitre vise à présenter diverses propriétés optiques des spinelles transparents fabriqués, telles que la transmission de la lumière, la diffusion, la réflexion, le gap optique et l'indice de réfraction. En outre, nous avons analysé l'évolution de la dureté et de la résistance à la rupture des divers échantillons et calculé le module élastique du spinelle. La dernière partie est consacrée à l'étude du comportement tribologique et du rayage des échantillons, aussi cette partie traite également des résultats de l'érosion par sable des spinelles produits par SPS.

Chapitre 4 – Résultats et Discussion

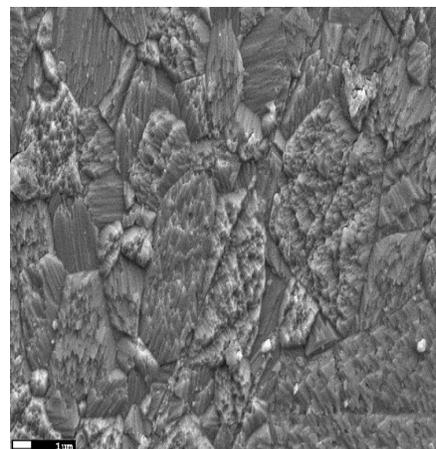
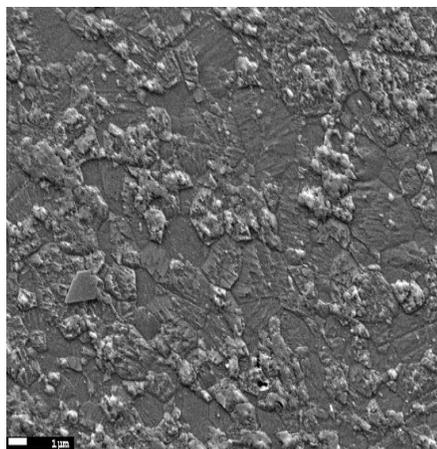
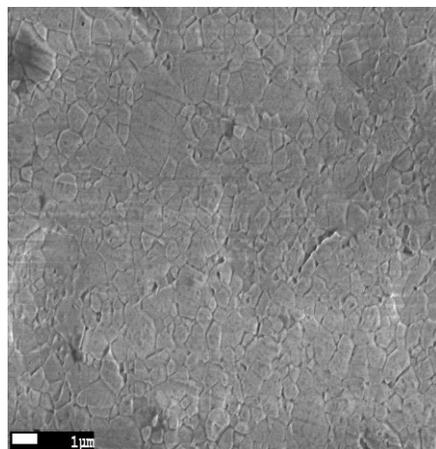
1. Caractérisation microstructurale

a) Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)

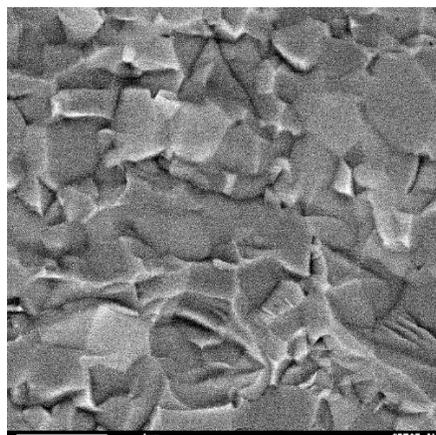
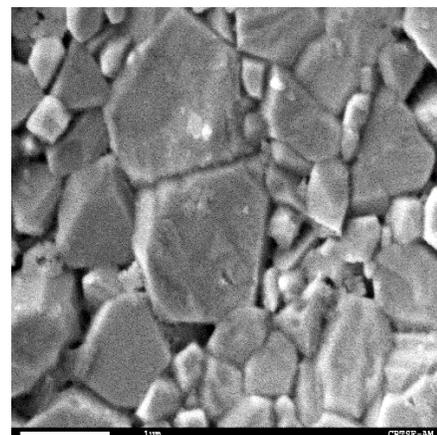
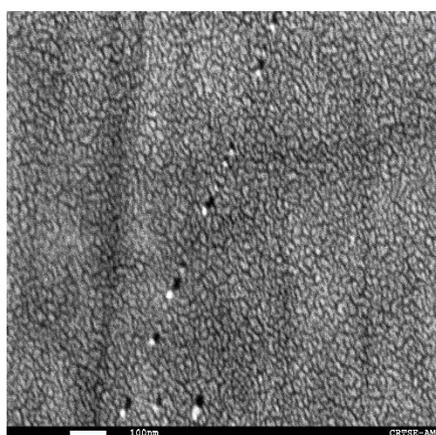
Une étude microstructurale des échantillons frittés a été réalisée par microscope électronique à balayage (MEB) afin de mettre en évidence certains effets (type de poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ et de la température de frittage) sur la morphologie et la taille des grains du spinelle transparent.

Les micrographies MEB des échantillons de spinelle frittés à 1300, 1350 et 1400 °C sont illustrées dans la **Figure 58**. Il est évident que tous les échantillons possèdent une microstructure dense et homogène, par contre l'échantillon S25 CRX 12 fritté à 1300 °C présente une microstructure incomplète des grains.

De plus, on observe que la température de frittage influence considérablement la microstructure du spinelle obtenu, avec une augmentation notable de la taille des grains en fonction de la température de frittage. Par exemple l'échantillon S25 CRX 14 fritté à 1300 °C présente la plus petite taille moyenne de grain, environ 685 nm ; cette taille augmente à 1,9 μm pour l'échantillon fritté à 1350 °C, et atteint son maximum avec l'échantillon fritté à 1400 °C, présentant une taille moyenne de grain d'environ 5,3 μm . Cette observation est corroborée par plusieurs études [162, 164].



S25 CRX 14



S25 CRX 12

(1300 °C)

(1350 °C)

(1400 °C)

Figure 58. – Micrographies MEB des échantillons frittés : S25 CRX 12 et S25 CRX 14.

b) Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Afin de déterminer la topographie de la surface de nos céramiques élaborées, des observations à l'aide d'une microscopie à force atomique (AFM) ont été effectuées.

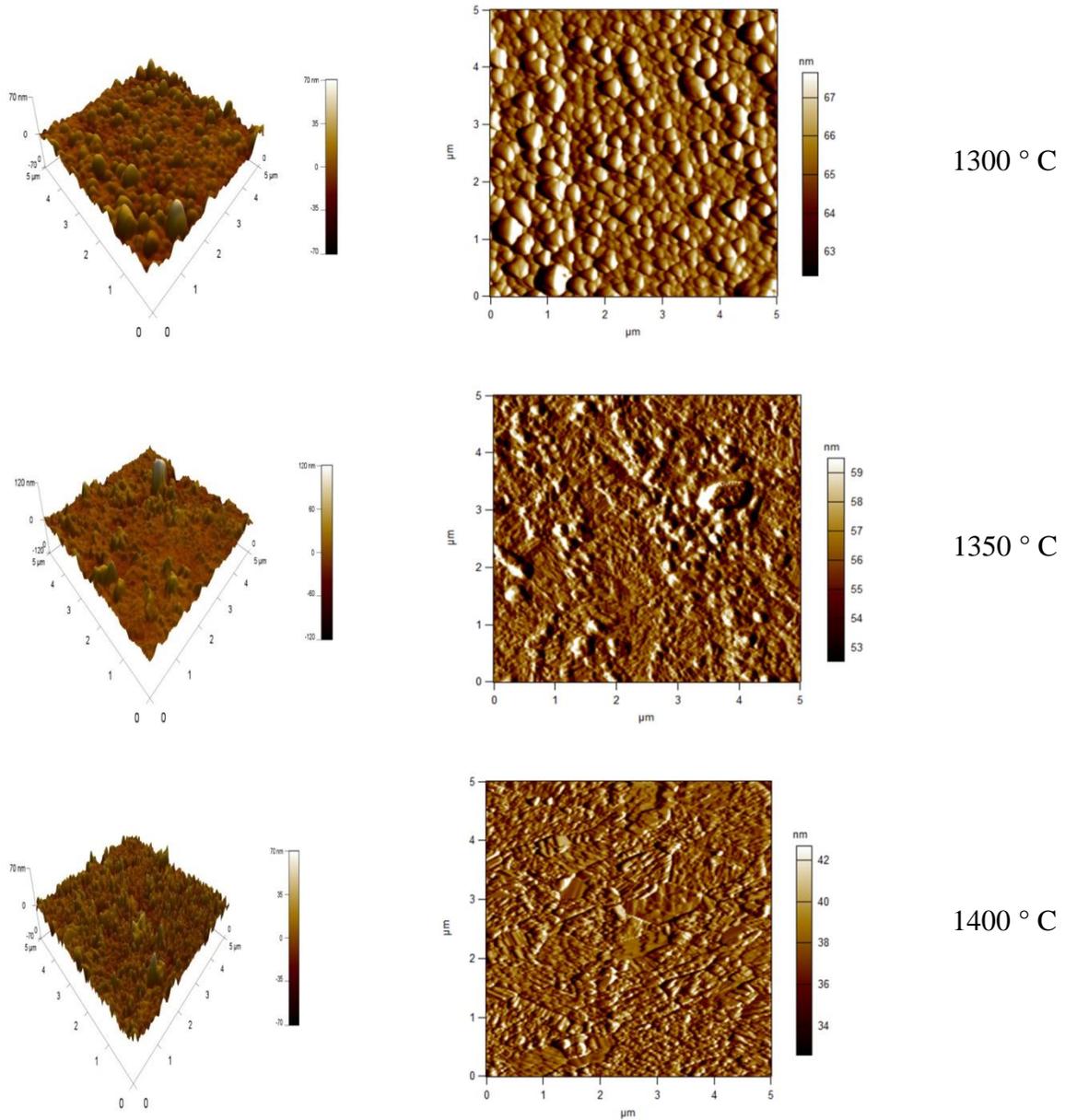


Figure 59. – Images 2D et 3D obtenues par AFM des pastilles S25 CRX 12 frittées aux différentes températures 1300 ° C, 1350 ° C et 1400 ° C.

Les micrographies obtenues par AFM des surfaces d'échantillon du spinelle S25 CRX 12, sont illustrées sur la **Figure 59**. Dans la même zone de balayage ($25,2 \mu\text{m}^2$), l'effet de la température est bien visible sur les surfaces des échantillons (1300 à 1400 °C). La taille des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage. On constate clairement qu'à basse température de frittage (1300 °C), certains grains n'ont pas grossi, et cela peut s'expliquer par le fait que le frittage à cette température n'est pas complet.

Parallèlement à cela, nous avons mesuré la rugosité quadratique moyenne RMS des différents échantillons à partir des images AFM. Les valeurs moyennes obtenues sont : $6,07 \pm 0,86$ nm, $7,16 \pm 0,48$ nm et $7,83 \pm 0,13$ nm pour les échantillons frittés à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C, respectivement.

La **Figure 60** montre des images AFM bidimensionnelles et tridimensionnelles d'échantillons de spinelle S25 CRX 14 frittés à des températures de frittage allant de 1300 °C à 1400 °C. On observe qu'avec l'augmentation de la température de frittage, la morphologie de la surface du spinelle change. Nous avons également constaté que le grossissement des grains est plus important lorsque le frittage était effectué à température élevée (1400 °C).

Par ailleurs, nous avons suivi l'évolution de la rugosité de la surface des échantillons en fonction de la température de frittage. On note que la rugosité RMS dans le cas de l'échantillon fritté à 1300 °C est d'environ $5,8 \pm 0,74$ nm, puis elle augmente pour l'échantillon fritté à 1350 °C jusqu'à $8,2 \pm 2,03$ nm. Nous avons constaté que la surface la plus rugueuse était la surface du spinelle fritté à 1400°C (RMS = $61,9 \pm 5,06$ nm). L'augmentation de la rugosité peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des grains et la coalescence des grains voisins due à l'augmentation de la température de frittage.

D'après les **Figures 59** et **60**, on voit que les échantillons obtenus à partir de la poudre S25 CRX 12 présentent des tailles des grains plus fines et ont un bon état de surface.

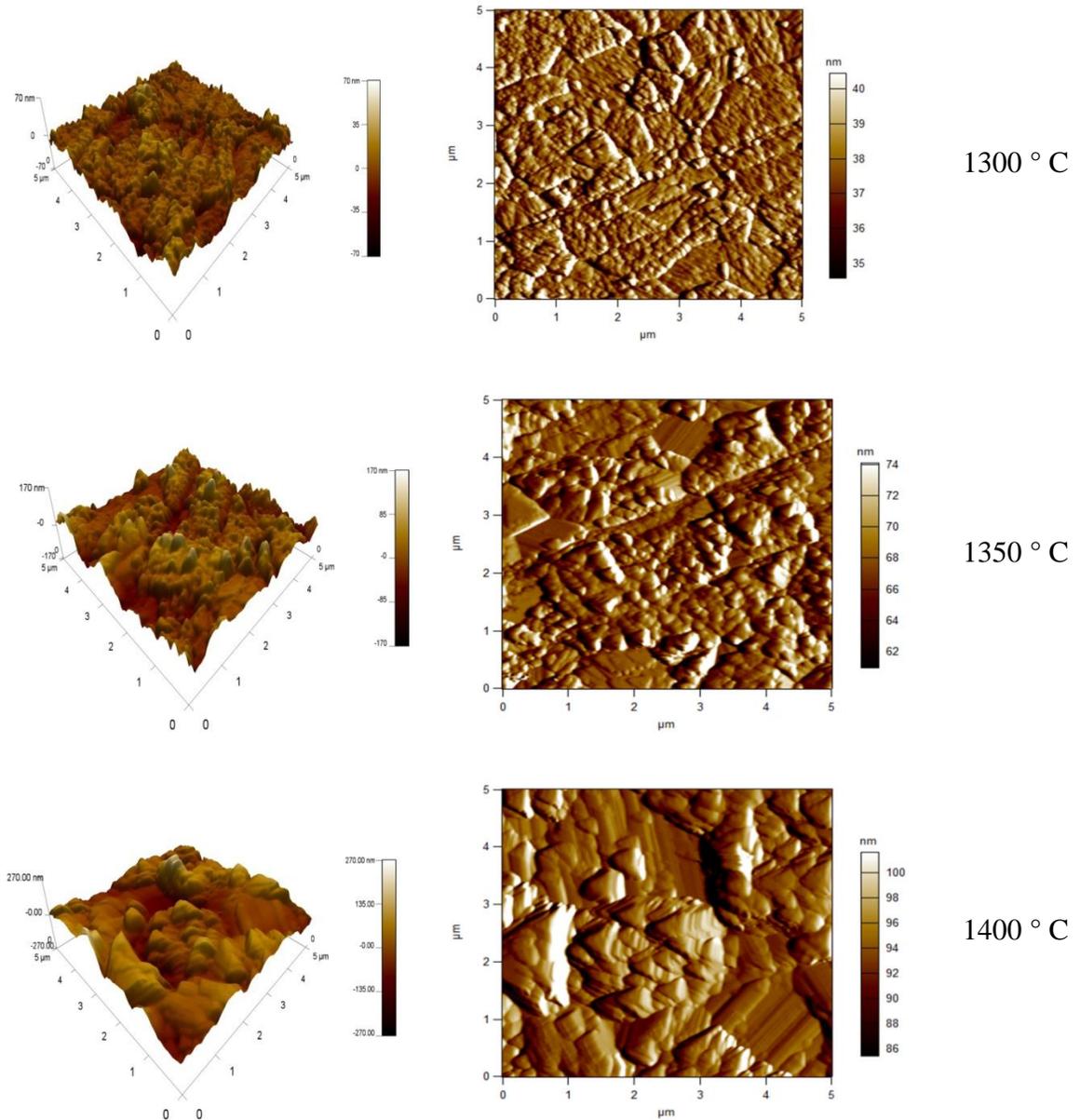


Figure 60. – Images 2D et 3D obtenues par AFM des pastilles S25 CRX 14 frittées aux différentes températures 1300 ° C, 1350 ° C et 1400 ° C.

c) Densité relative

Les valeurs de densité relative sont présentées sur la **Figure 61**. Nous avons constaté que tous les échantillons après frittage avaient des valeurs de densité relative supérieures à 99 %. De plus, leurs densités sont proches, sauf que les échantillons frittés à partir de la nanopoudre S25 CRX 12 ont une densité plus élevée que les échantillons S25 CRX 14, et cette faible différence est due à la fine

taille initiale de la nanopoudre. De plus, nous remarquons une très légère augmentation de la densité à mesure que la température de frittage augmentait.

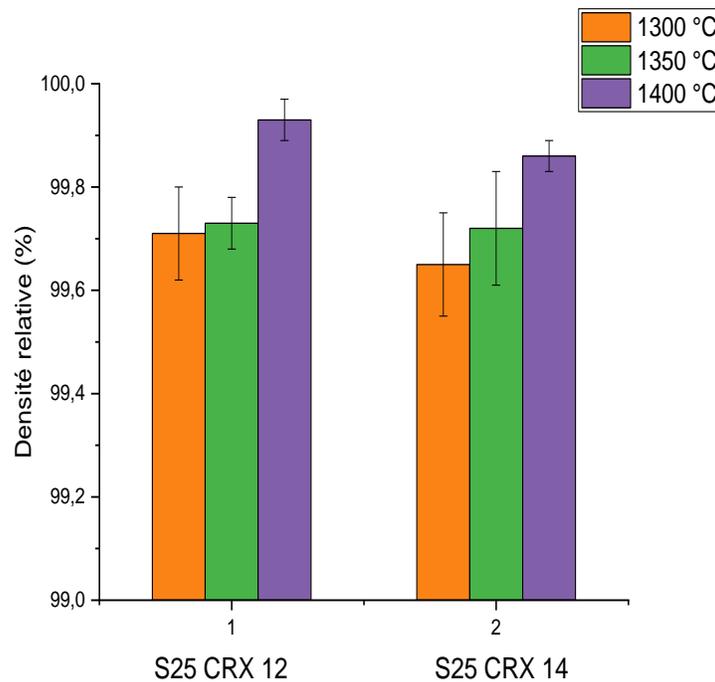


Figure 61. – Évolution de la densité relative en fonction de la température de frittage.

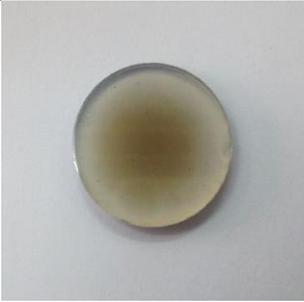
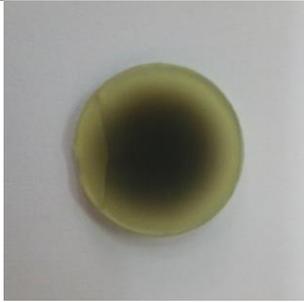
La densification et les microstructures des échantillons de spinelle $MgAl_2O_4$ préparés par le processus de frittage SPS varient en fonction de la température de frittage et de la poudre de spinelle utilisée. Plus la température est élevée, plus la microstructure est grossière. En outre, la température élevée entraîne une augmentation de la densité des échantillons. Les spinelles produits à partir de la poudre S25 CRX 12 ont une microstructure homogène avec une taille des grains plus petite que celle du spinelle S25 CRX 14.

2. Caractérisation optique

a. Qualité optique des spinelles

Les aspects visuels des spinelles préparés par frittage SPS à partir de deux types de nanopoudre sont illustrées dans le **Tableau 6**. La qualité optique de l'échantillon de spinelle S25 CRX 12 est nettement supérieure à celle de l'échantillon de spinelle S25 CRX 14 à toutes les températures de frittage. De plus, on observe que l'échantillon de spinelle S25 CRX 14 fritté à 1400 °C est opaque et présente une teinte grise, ce qui est dû à la contamination au carbone causée par l'outillage graphite utiliser lors du frittage SPS [42, 105]. Cependant, la présence de soufre dans la poudre S25 CRX 14, donne une coloration jaune aux échantillons [101, 192].

Tableau 6. – Aspects visuels des spinelles préparés par frittage SPS

	1300 °C	1350 °C	1400 °C
S25 CRX 12			
S25 CRX 24			

b. Transmission optique en ligne (RIT)

La qualité optique des céramiques élaborées est fondée principalement sur leur transparence. Les courbes de transmission en ligne des spinelles obtenus par frittage SPS à différentes températures sont présentées sur la **Figure 62**.

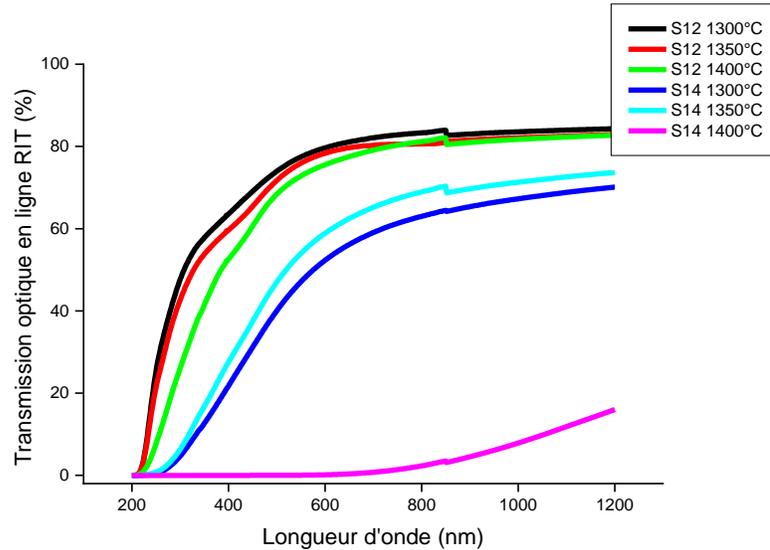


Figure 62. – Spectres de transmission optique en ligne (RIT) des spinelles frittés par SPS à 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C.

On voit que les spectres ont la même allure, mais des niveaux de courbe différents, ce décalage est dû aux types du spinelles commerciaux (S25 CRX 12 et S25 CRX 14) et à la température de frittage. On peut clairement voir que l'échantillon S25 CRX 12 a une meilleure transmission optique que l'échantillon S25 CRX 14, cela est dû à la pureté chimique de la poudre S25 CRX 12 (sans soufre) et à la petite taille des particules.

Concernant l'effet de la température, cette figure montre que la transmittance et la température de frittage sont étroitement corrélées. À mesure que la température de frittage augmente, la transmission diminue. On peut voir que les céramiques fabriquées à partir de poudre S25 CRX 12 frittée à basse température (1300 °C) ont la transmission la plus élevée de 77,44 % à une longueur d'onde de 550 nm, et à 1350 °C la transmission est d'environ 75,91 %, tandis que le spinelle fritté à 1400° C a un coefficient de transmission plus faible (RIT = 72,78 %). Cependant, les résultats obtenus pour l'échantillon fritté à partir de la poudre S25 CRX 14 à la température la plus élevée

(1400 °C) ont montré une transmission nulle dans visible (400-800 nm), ce qui indique la présence de la contamination au carbone en quantités significatives. Ce défaut représente un centre de diffusion de la lumière, impliquant une perte de la qualité optique [114]. Les deux échantillons restants ont été frittés à 1300 et 1350 °C et présentaient des transmissions plus ou moins importantes, des valeurs de 47,06 % et 53,95 %, respectivement, pour une longueur d'onde de 550 nm.

Enfin, à partir de ces résultats, nous observons que pour les deux types de céramiques, les valeurs de la transmission optique deviennent plus importantes aux longueurs d'onde élevées (domaine infrarouge), par exemple pour la longueur d'onde 1000 nm, le RIT atteint 83% dans ce cas l'échantillon est fritté à basse température (1300°C).

Après la normalisation de la transmission en ligne à la même épaisseur ($d_2=0.88$ mm), les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 63**.

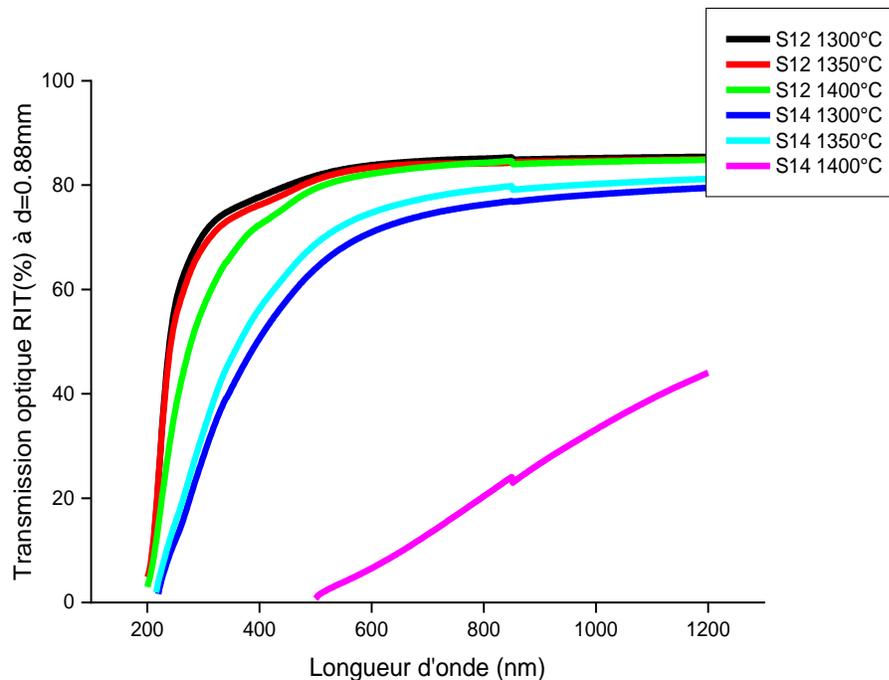


Figure 63. – Spectres de transmission optique en ligne (RIT) des échantillons (S25 CRX 12 et S25 CRX 14) frittés par SPS après la correction d'épaisseur.

D'après ces résultats, il est montré que les échantillons S25 CRX 12 présentent une transparence parfaite pour les différentes températures de frittage étudiées, par exemple pour une longueur

d'onde de 550nm, les échantillons frittés à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C montrent des transmissions en ligne respectives de 83.03 %, 82.52 % et 81.11 %, ces valeurs sont proches de la valeur théorique ($\approx 87\%$). Cependant, pour cette même longueur d'onde (550nm), les échantillons S25 CRX 14 présentent des valeurs de transmission de 68.15 %, 72.33 % et 3.89 %. Il convient de noter que nos résultats de transmission optique sont en bon accord avec ceux de la littérature [42, 101, 193].

c. Transmission totale (TFT)

La **Figure 64** montre l'évolution de la transmission totale TFT de nos échantillons de spinelle (S25 CRX 12 et S25 CRX 14) frittés par SPS, ces résultats sont en bon accord avec les résultats de transmission en ligne RIT. Nous avons constaté que l'augmentation de la température de frittage réduit la qualité optique. La meilleure transmission totale est trouvée dans le cas de l'échantillon S25 CRX 12 fritté à une température de 1300 °C (TFT = 79 % à $\lambda = 550$ nm) et de l'échantillon S25 CRX 14 fritté à une température de 1350 °C, sa TFT est d'environ de 63.32 % à $\lambda = 550$ nm. De plus, quelles que soient les conditions de frittage, nous remarquons qu'à une longueur d'onde élevée, les valeurs de TFT deviennent plus significatives.

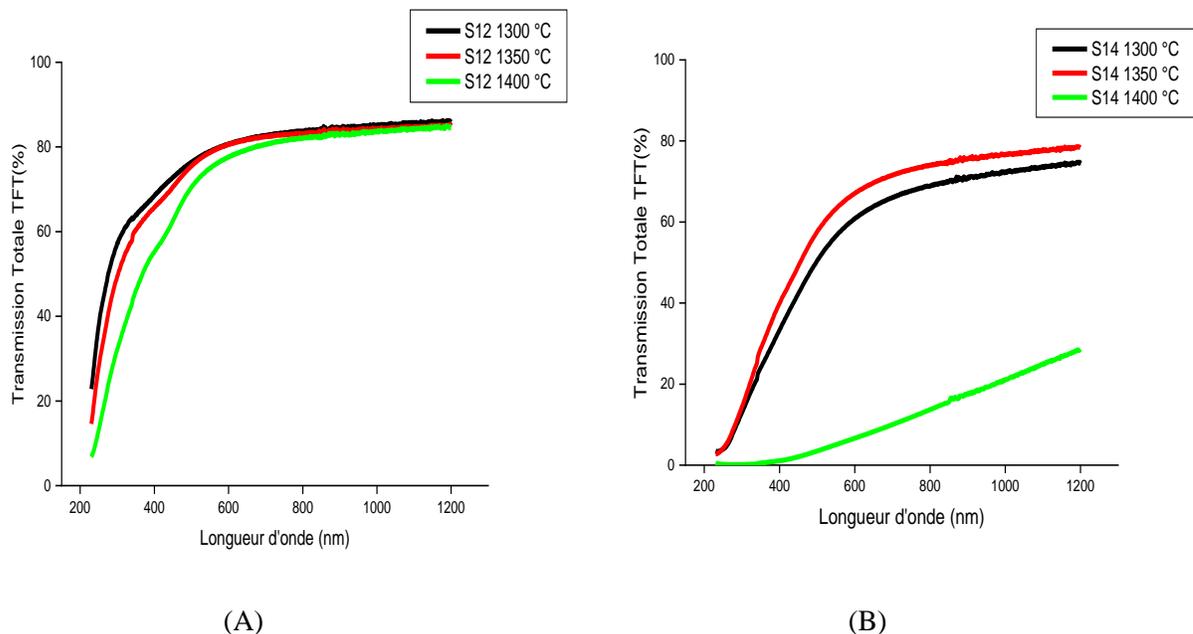


Figure 64. – Évolution de la transmission totale des spinelles (A : S25 CRX 12 et B : S25 CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde et pour différentes températures de frittage.

d. Transmission diffuse (TD)

La **Figure 65** présente les spectres de transmissions diffuses des céramiques transparentes obtenus par SPS des poudres de spinelle.

Premièrement dans le cas du spinelle S25 CRX 14, on constate qu'à deux températures 1300 °C et 1350 °C, la transmission diffuse diminue en fonction de la longueur d'onde jusqu'à 5 % pour une longueur d'onde de 1000 nm. Par contre pour l'échantillon fritté à 1400 °C, nous avons observé que leur transmission diffuse augmentait en fonction de la longueur d'onde, une transmission diffuse supérieure à 13 % est obtenue à la longueur d'onde la plus élevée, et cette augmentation peut être due à une contamination par le carbone et le soufre, et cette contamination peut être à l'origine de pertes de qualité optique par des phénomènes de diffusion de la lumière.

Deuxièmement, dans le cas du spinelle S25 CRX 12, et comme le montre la figure précédente, les échantillons frittés à différentes températures possèdent une transmission diffuse la plus faible ne dépassant pas 2 % pour toute la plage de longueurs d'onde. Il semble que la faible transmission diffuse enregistrée ici peut être due à la grande pureté de cette poudre (S25 CRX 12) et à sa faible porosité.

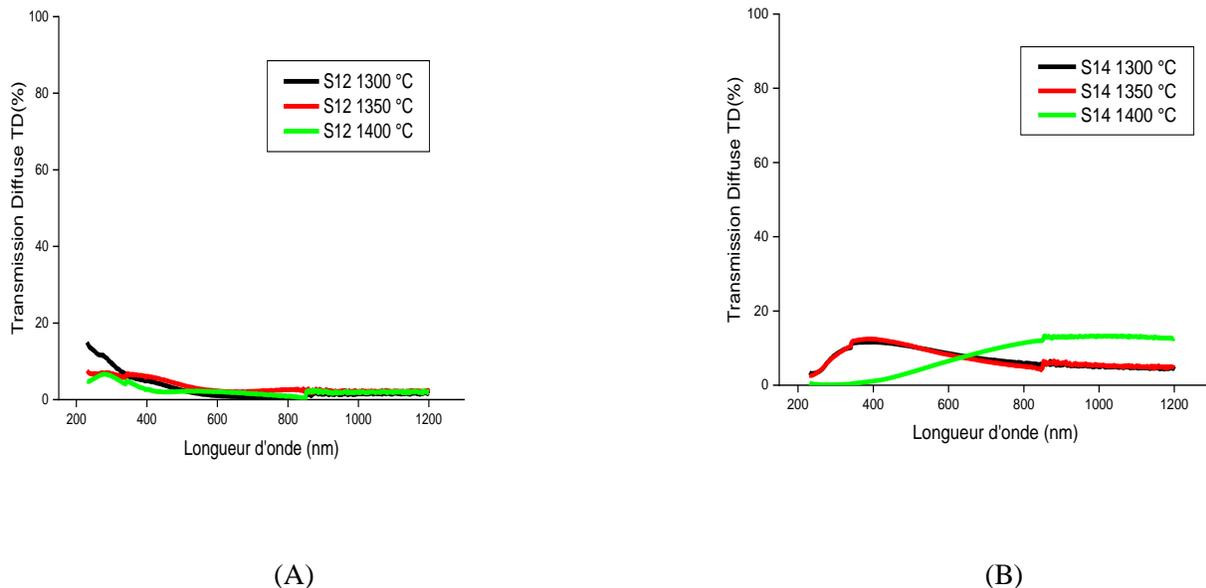


Figure 65. – Évolution de la transmission diffuse des spinelles (A : S25 CRX 12 et B : S25 CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde et pour différentes températures de frittage.

e. Réflexion de la lumière

I. Réflexion totale RT

Les courbes de réflexion totale des spinelles transparents obtenus sont présentés sur la **Figure 66**. À partir de cette figure, nous pouvons voir que les échantillons de spinelle S25 CRX 12 présentent une faible réflexion totale d'environ 14 % pour les trois températures de frittage dans la gamme de longueur d'onde étudiée. En revanche, les échantillons S25 CRX 14 frittés à 1300 °C et 1350 °C présentait une réflexion totale autour de 13%, tandis que l'échantillon fritté à 1400 °C présentait une réflexion totale élevée d'environ de 16 % dans domaine visible. Cette augmentation peut être attribuée à sa rugosité élevée ($RMS = 61,9 \pm 5,06$ nm) car la rugosité provoque une réflexion dispersée importante de la surface.

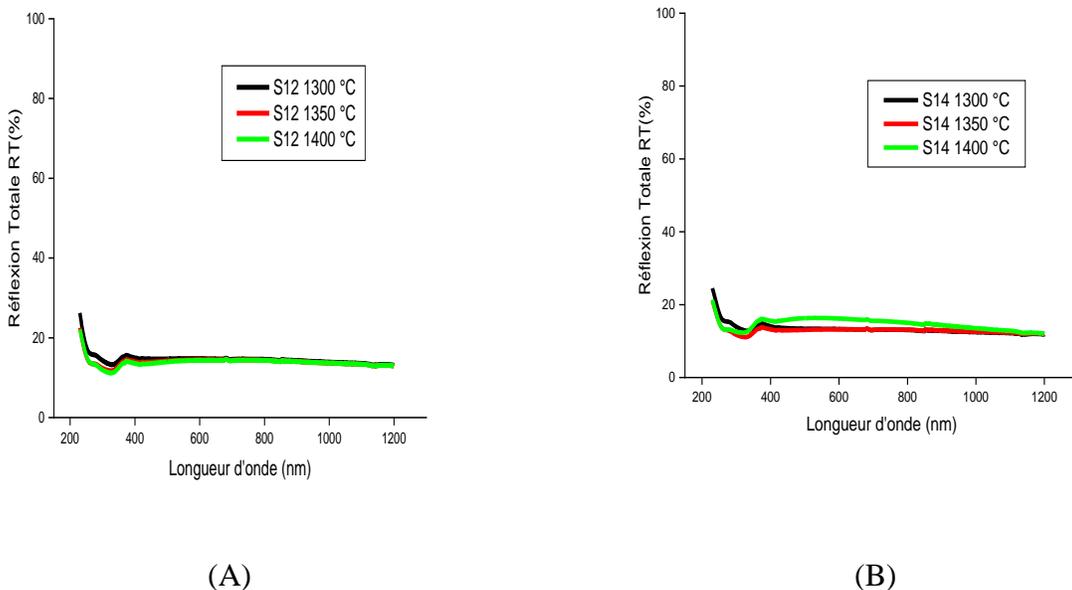


Figure 66. – Réflexion totale des spinelles (A : S25 CRX 12 et B : S25 CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde.

II. Réflexion diffuse (RD)

La **Figure 67** illustre la variation de la réflexion diffusée des échantillons obtenus après frittage SPS. À partir de ces données, nous pouvons voir que l'influence de la température dans les deux types de spinelle est différente. Dans le cas de l'échantillon S25 CRX 12, la variation de température

de frittage n'a pas affecté la réflexion diffuse, la valeur RD est restée constante à 4 % sur toute la plage de longueurs d'onde pour les trois températures. D'autre part, les spinelles frittés à partir de S25 CRX 14 dépendent la température de frittage. Les échantillons frittés à 1300 °C et 1350 °C ont un RD d'environ 5 % pour le domaine d'onde étudié, tandis que l'échantillon fritté à haute température (1400 °C) présente une réflexion diffuse élevée (RD \approx 9), ces résultats sont dus à rugosité des surfaces et à la contamination au carbone qui génère le passage de faisceaux lumineux. De plus, lorsque nous comparons les deux poudres de spinelle, nous constatons que la réflexion diffuse de l'échantillon S25 CRX 12 est faible par rapport à l'échantillon de spinelle S25 CRX 14, car l'échantillon S25 CRX 14 a une rugosité plus élevée quelle que soit la température de frittage.

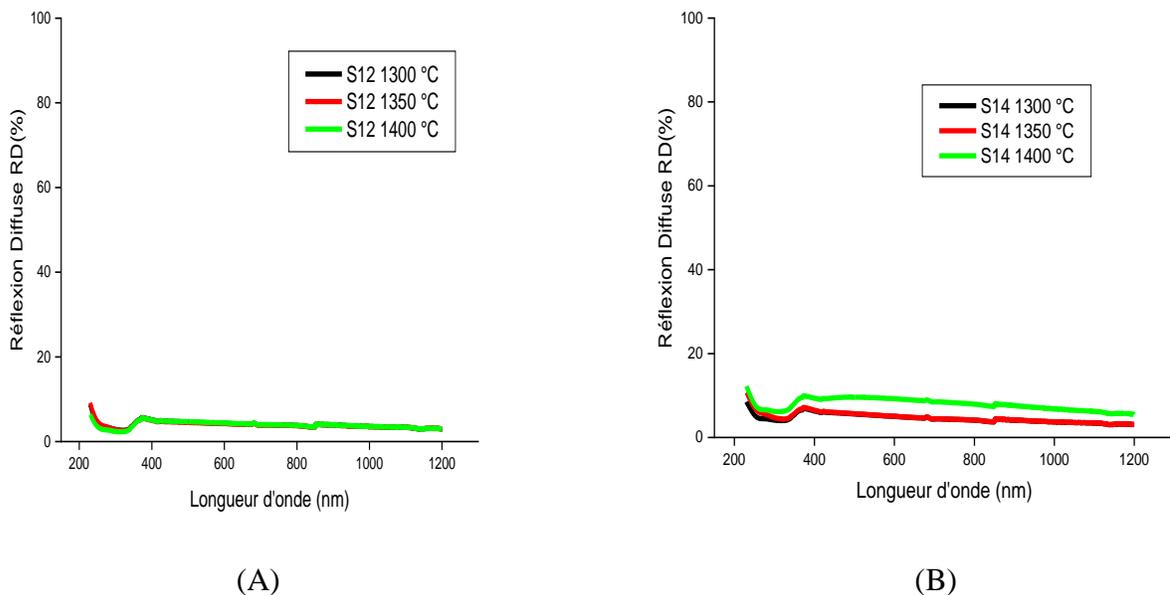


Figure 67. – Réflexion diffusée des spinelles (A : S25 CRX 12 et B : S25 CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde.

III. Réflexion spéculaire (RS)

La **Figure 68** montre la variation de la réflexion spéculaire RS des spinelles S25 CRX 12 et S25 CRX 14 en fonction de la longueur d'onde. Nous avons constaté que notre échantillon Spinelle S25 CRX 12 présentait des valeurs environ 10 % plus élevées pour toute la longueur d'onde étudiée. D'autre part, ceux frittés à partir de poudre S25 CRX 14 ont de faibles valeurs de réflexion spéculaire d'environ 8% pour des températures de 1300 °C et 1350 °C, et pour les échantillons

frittés à 1400 °C la réflexion est d'environ 6 % dans le domaine étudié, Plus la température est élevée, plus l'absorption est importante, et donc la réflexion sera moindre [108].

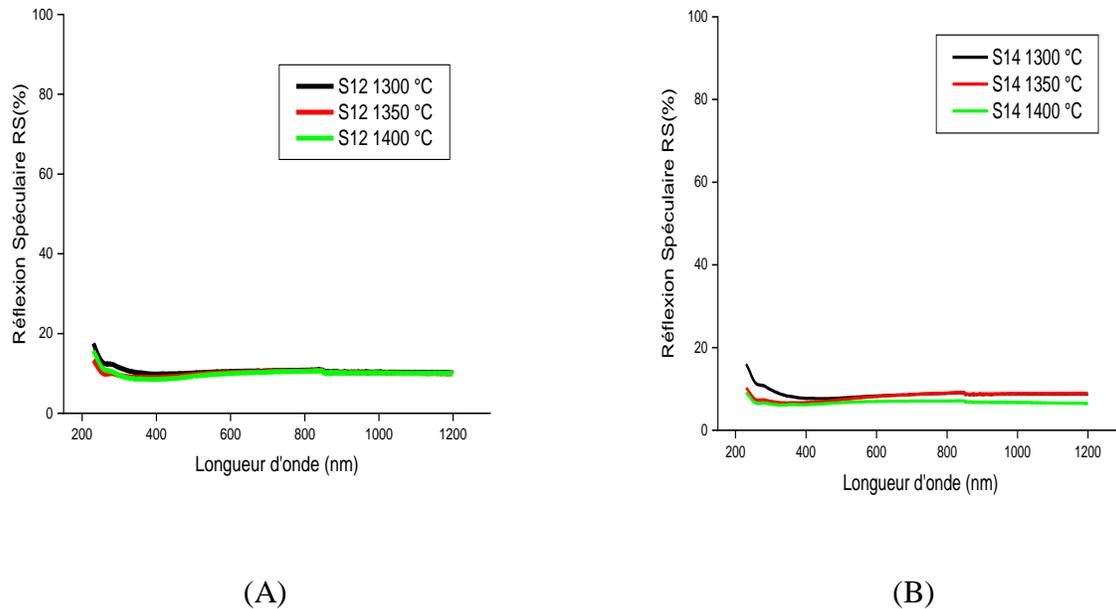


Figure 68. – Réflexion spéculaire des spinelles (A : S25CRX 12 et B : S25CRX 14) frittés par SPS en fonction de la longueur d’onde.

f. Intensité lumineuse absorbée

Les spectres d’intensité lumineuse d’absorbée IA des céramiques élaborées sont présentés sur la **Figure 69**. Le spectre du spinelle fritté à partir de la poudre S25 CRX 14 présente une intensité lumineuse absorbée légèrement supérieure à celle du spinelle S25 CRX 12, cela est dû à la différence de teneur en impuretés (soufre) dans la poudre de départ. De plus, nous avons constaté que l'absorbance diminuait aux longueurs d'onde plus élevées où les atomes d'impuretés présentaient moins de transitions électroniques [194].

Aussi, nous avons observé que les deux types de spinelles avaient une intensité lumineuse absorbée plus élevée à la température élevée de 1400 °C, ce qui était dû à la présence d’une contamination par le carbone lors du processus de frittage SPS.

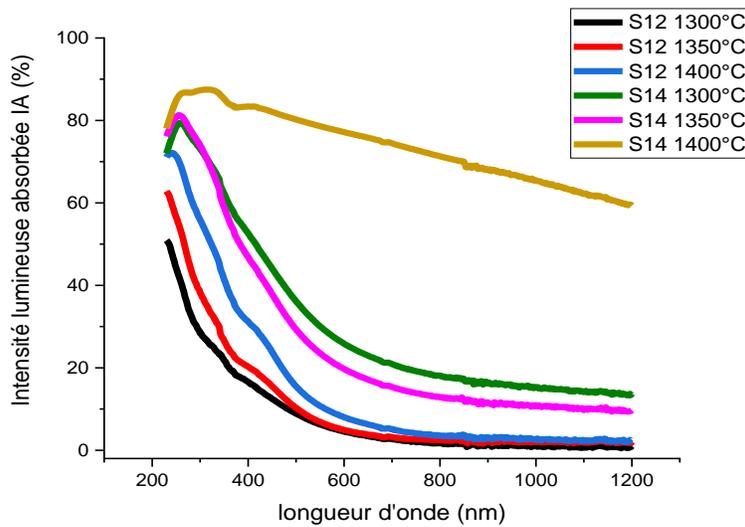


Figure 69. – Intensité lumineuse absorbée IA des spinelles frittés par SPS en fonction de la longueur d'onde.

g. Indice de réfraction

D'un point de vue optique, un milieu transparent se caractérise par son indice de réfraction. L'indice de réfraction du spinelle transparent fritté par SPS à différentes températures est illustré à la **Figure 70**.

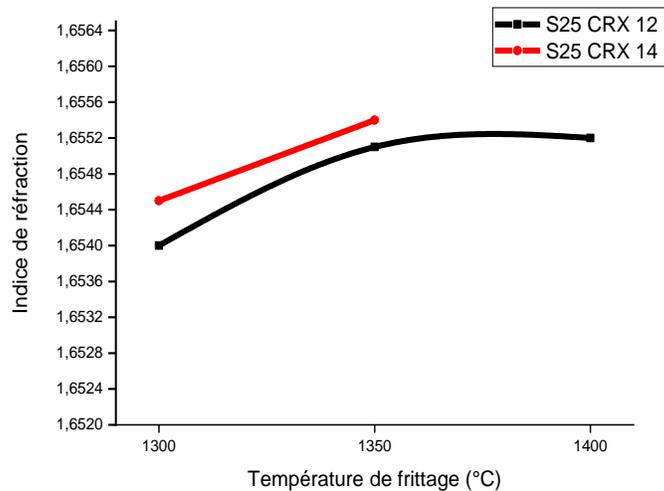


Figure 70. – Indice de réfraction des spinelles frittés par SPS en fonction de la température de frittage.

Au vu de ces observations, il semblerait que les valeurs d'indice de réfraction trouvées dans le domaine visible (400 à 800 nm) pour les échantillons frittés sont proches, alors que les valeurs d'indice de réfraction pour les échantillons S25 CRX 12 sont plus faibles par rapports S25 CRX 14, car cette poudre a une porosité plus faible et haute pureté chimique [96], [6]. De plus, nous constatons que l'indice de réfraction augmente avec la température pour les deux spinelles étudiés. Nous notons également que nous n'avons pas mesuré l'indice de réfraction de l'échantillon de spinelle S25 CRX 14 fritté à 1400 °C, parce que l'échantillon est opaque (contaminé). On constate que l'existence d'une seconde phase (contamination au carbone) dans le matériau est source de diffusion à cause de la différence d'indice de réfraction avec celui du matériau [195].

h. Gap Optique

Le gap optique a été calculée en utilisant la méthode décrite au **Chapitre 3**. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 71**. La **Figure 70** représente l'évolution de l'énergie de bande interdite des spinelles frittés à différentes températures. À partir de cette figure, on peut voir que les valeurs de bande interdite des échantillons de spinelle S25 CRX 12 frittés à des températures allant de 1300 °C à 1400 °C varient de 5,44 eV jusqu'à 5,32eV. En revanche, l'échantillon de spinelle S25 CRX 14 présente des valeurs inférieures allant de 4,9 eV à 2,26 eV à la même température de frittage. Cette réduction de gap peut être attribuée à la présence d'impuretés (soufre) dans la poudre S25 CRX 14 et aux changements structurels après le frittage (lacunes d'oxygène et impuretés de carbone) qui modifient les propriétés électriques du spinelle.

L'influence des additifs, des dopants et des impuretés sur la variation de la bande interdite a été discutée dans plusieurs études, on peut citer les études de Kato et al. Ils ont étudié l'effet du dopage par des ions de carbone sur l' Al_2O_3 transparente frittée par SPS. Les résultats ont montré que l'augmentation de la concentration de dopage (de 0,001 à 0,1) augmente les vides d'oxygène et diminue la transmission et l'énergie de la bande interdite [196]. Aussi Yong et al. ont étudié la transmission des céramiques de niobate de potassium et de sodium dopées au lanthane, ces céramiques ont été fabriquées selon un procédé traditionnel de frittage à basse pression. Ils ont découvert que le dopage avec 0,015 de lanthane modifie la structure, augmentant la transmission de ces céramiques jusqu'à 74 % et augmentant la bande interdite maximale (E_g) à $3,10^8$ eV, les deux valeurs sont supérieures à celles du titanate de zirconate de plomb et de lanthane (PLZT) [197].

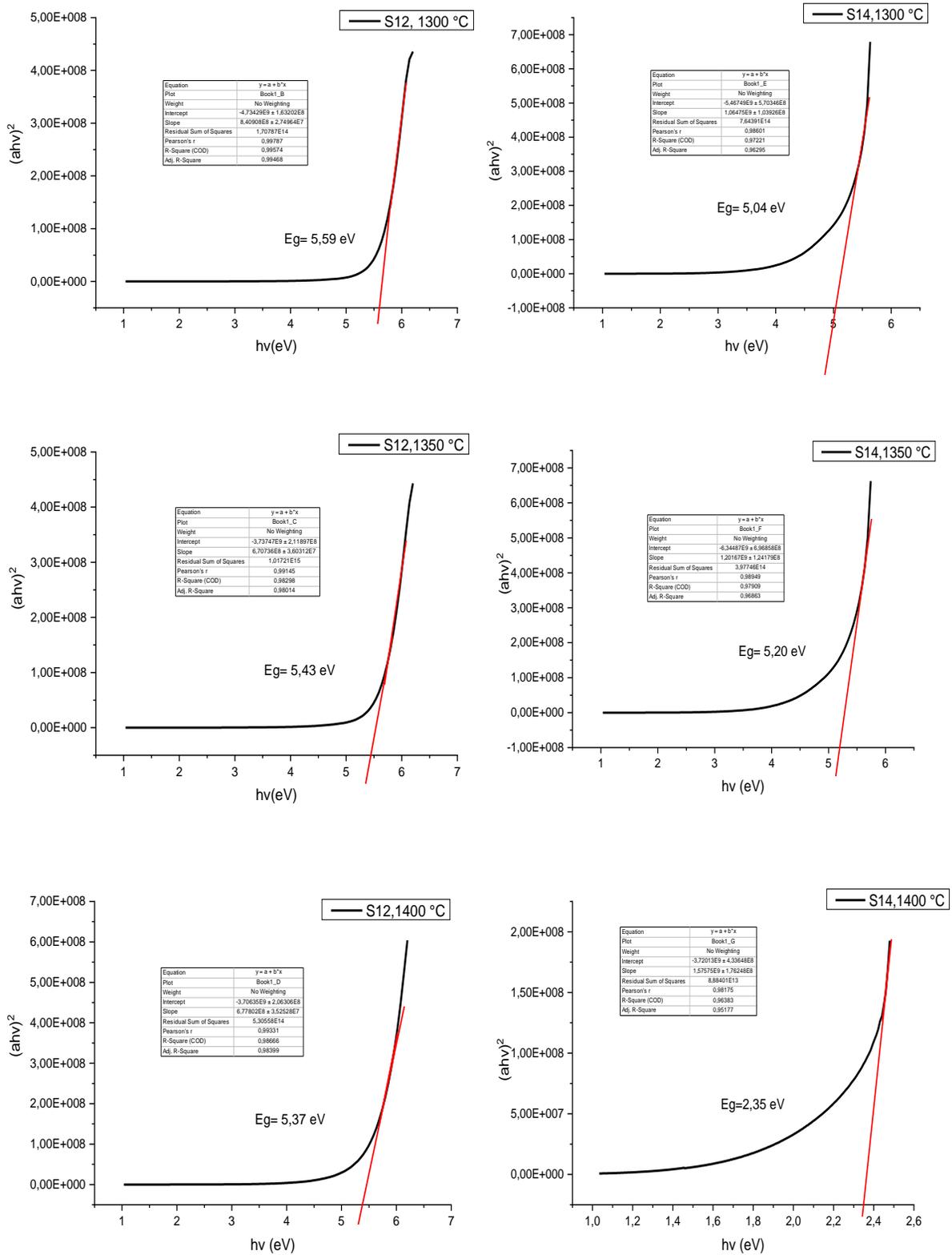


Figure 71. – Bande interdite des spinelles frittés aux 1300, 1350, et 1400 °C

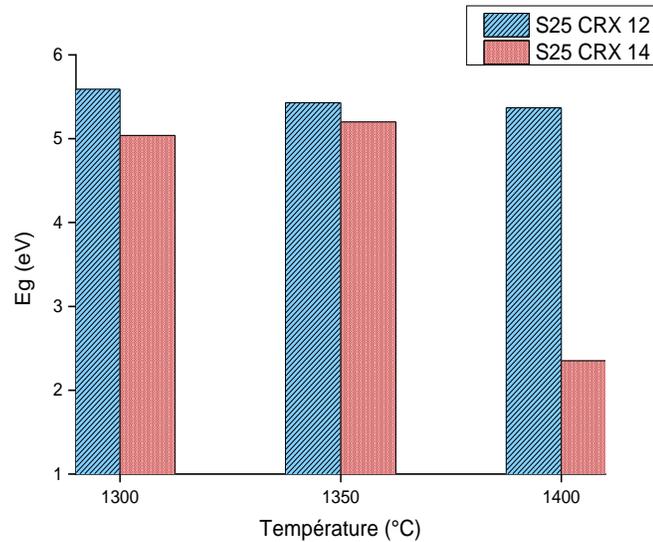


Figure 72. – Variation du gap optique en fonction de la température de frittage

i. Coefficient de diffusion

La diffusion de la lumière d'une céramique transparente est affectée par plusieurs facteurs, on peut citer la longueur d'onde, la porosité résiduelle, les impuretés et les phases secondaires.

La **Figure 73** montre la variation du coefficient de diffusion τ de spinelles frittés à différentes températures en fonction de la longueur d'onde λ . On peut clairement voir que pour les deux poudres du spinelle, l'échantillon fritté à 1400 °C a une valeur de coefficient τ plus élevée que l'échantillon fritté à basse température, donc la diffusion augmente avec l'augmentation de la température de frittage SPS. Les températures élevées favorisent la contamination au carbone

En fait, la pureté chimique de la poudre du spinelle affecte la diffusion de la lumière, car les échantillons fabriqués à partir de S25 CRX 12 ont un faible coefficient de diffusion. En revanche, l'échantillon S25 CRX 14 montre des valeurs plus élevées (présence de soufre). Aussi nous constatons également que le coefficient diminue à des longueurs d'onde plus élevées, ce qui implique que la taille des centres de diffusion (pore, impureté et taille des grains ... etc.) et la longueur d'onde du rayonnement incident sont proches l'une de l'autre [39, 108]

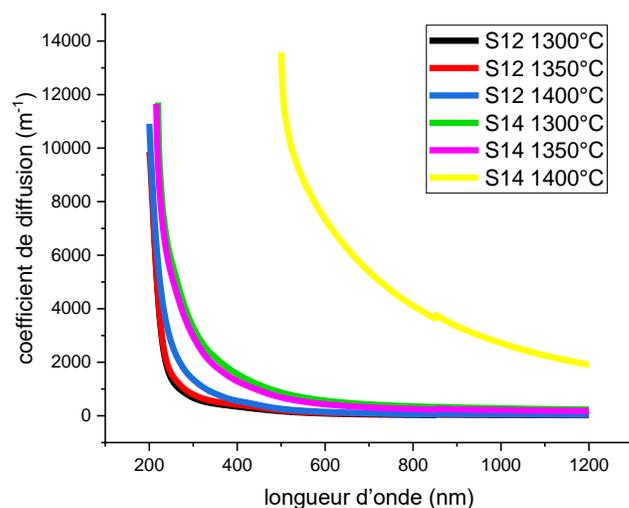


Figure 73. – Variation du coefficient de diffusion optique en fonction de la longueur d'onde pour les spinelles frittés aux différentes températures.

Sur la base des résultats de la caractérisation optique des échantillons préparés par frittage SPS, nous concluons que la perte de la qualité optique du spinelle $MgAl_2O_4$ transparent est causé par la présence de porosité et d'inclusions dans les échantillons. De plus, le frittage à haute température favorise la densification mais entraîne des particules plus grosses et une contamination par le carbone de l'échantillon, ce qui diffuse la lumière et limite la transparence du spinelle. Cependant, les spinelles S 25 CRX 12 frittées à basse température de frittage ont montré de bonnes propriétés optiques.

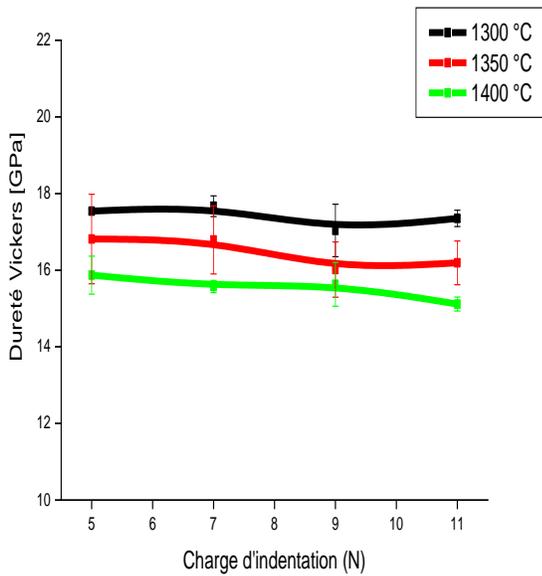
3. Caractérisation mécanique

1) Dureté Vickers

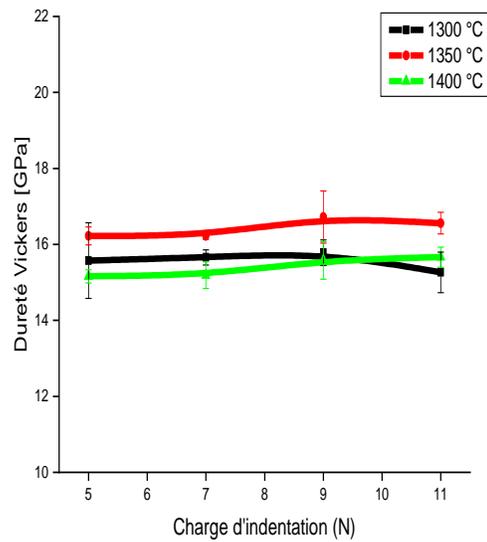
La **Figure 74** montre la variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation pour différents échantillons frittés. Tout d'abord, on constate que pour les deux types de spinelles, les valeurs de dureté ne dépendent pas de la charge appliquée. Cela est dû à l'homogénéité microstructurale et à la densité relative élevée des pastilles de spinelle produites. Par ailleurs, on constate que les échantillons préparés avec le spinelle S25 CRX 12 présentent des valeurs de dureté plus élevées (environ 17 GPa) que le spinelle S25 CRX 14 ($H_v \approx 15,5$ GPa), quelle que soit la température de frittage. Ceci peut s'expliquer par les différences de granulométrie et de porosité entre les échantillons frittés. D'autre part, il a été noté que l'influence de la température de frittage sur la variation de la dureté Vickers était clairement visible. On peut constater que la dureté devient plus importante à des températures plus basses à mesure que la microstructure devient plus fine. L'influence de la taille des particules sur la dureté est discutée dans l'étude de Sokol et al [198]. Il a été démontré que la dureté du spinelle fritté par SPS à ultra-haute pression (1 GPa) augmente de 12 GPa à 20 GPa pour des tailles de grains de 1 μm à 30 nm. En dessous de cette taille critique de grain, on observe le phénomène Hall-Petch inverse et la dureté diminue.

A noter que dans le cas du spinelle S25 CRX 14, la porosité et la présence d'inclusions peuvent influencer significativement les propriétés mécaniques (dureté Vickers).

Il a été observé que les échantillons frittés à 1350 °C avaient une dureté plus élevée que les échantillons frittés à 1300 °C. Cela est dû aux différences de densité entre les échantillons préparés. Des observations similaires ont été faites dans l'étude de Mata-Osoro et al. [113] qui montre que l'alumine ayant la microstructure la plus fine (0,5 μm) avait la dureté la plus faible en raison de la porosité élevée de l'échantillon. À mesure que la densité relative augmente (99,5 %), la dureté augmente également (21 GPa). En revanche, si la densité de l'échantillon dépasse 99,9 % et que la taille des particules est importante, une diminution de la dureté est observée. Un effet Hall-Petch est observé. Ainsi, pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques du spinelle, il est nécessaire de trouver la densification optimale tout en limitant la croissance des grains [131].



S25 CRX 12



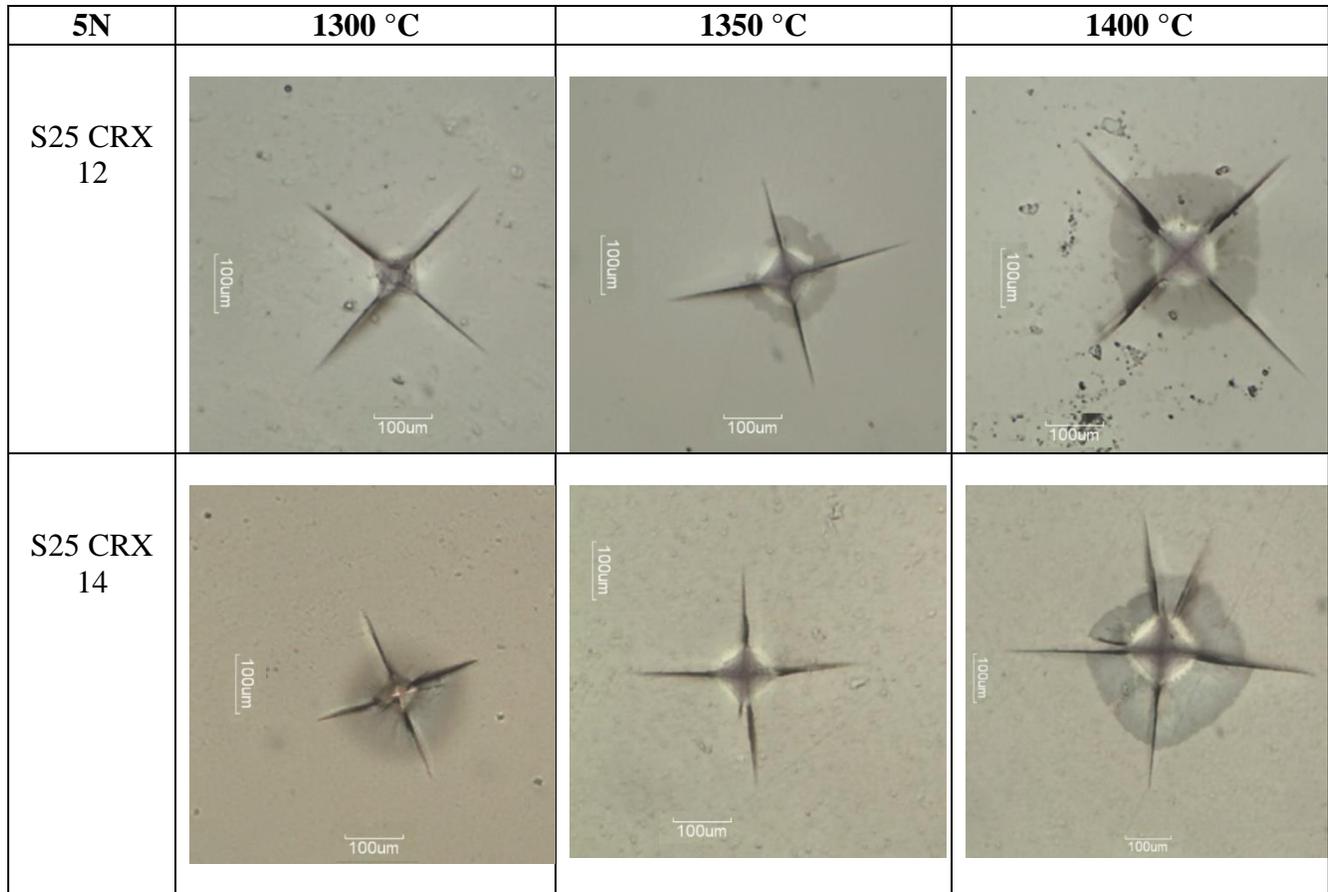
S25 CRX 14

Figure 74. – Variation de la dureté Vickers des échantillons en fonction de la charge d'indentation

2) Observation microscopique des empreintes du dureté Vickers

Des images typiques des empreintes de la dureté Vickers obtenues lors de l'indentation Vickers sont illustrés dans le **Tableau 7**. Ces micrographies ont été prises après application d'une force de 5 N avec un pénétrateur en diamant. Ce pénétrateur laisse une empreinte carrée où des fissures peuvent être vues. On rappelle que des fissures médianes et des fissures radiales se produisent lorsqu'une force est appliquée, et lorsque la force est supprimé, les fissures latérales se produisent. Les micrographies montrent clairement que seules des fissures radiales sont présentes dans les spinelles les plus durs (dans les échantillons S25 CRX 12 fritté à 1300 °C et S25 CRX 14 fritté à 1350 °C). Dès que la dureté diminue, des traces de fissures latérales sont visibles.

Tableau 7. – Des images typiques des empreintes des échantillons élaborés



3) Module d'Young (E)

La **Figure 75** présente les résultats de module élastique obtenus par technique ultrasonore pour différents échantillons de spinelle frittés par SPS en fonction de la température de frittage.

Il est clairement observé que pour les deux types de spinelles, le module élastique augmente progressivement avec l'augmentation de la température de frittage, et dans le cas du spinelle S25 CRX 14, en augmentant la température de frittage de 1300 à 1400 °C, le module élastique augmente de 265 à 285 GPa. Le spinelle S25 CRX 12 a des valeurs de module plus élevées, ces dernières augmentant de 270 GPa à 290 GPa avec l'augmentation de la température. Cette augmentation s'explique principalement par les changements microstructuraux et l'augmentation de la densité

avec l'augmentation de la température de frittage, où il est bien connu que le module élastique est sensible à la porosité [199-201]. Cependant, le spinelle le plus poreux (S25 CRX 14) montre une valeur la plus faible de module élastique par rapport à l'échantillon le plus dense (S25 CRX 12).

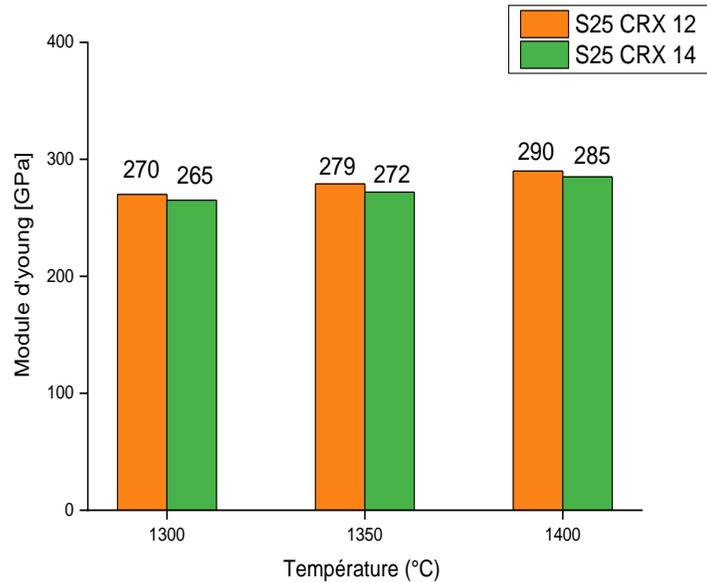


Figure 75. – Évolution du module élastique en fonction de la température

4) Ténacité

La **Figure 76** montre la variation de la longueur de la fissure radiale (2C) en fonction de la température de frittage pour une charge d'indentation de 5 N. Il a été constaté que la longueur des fissures diminue à mesure que la température de frittage augmente, cette diminution est causée par l'augmentation de la taille de grains dans deux types de spinelle.

La ténacité à la rupture (KIC) calculée à partir de l'équation (25) pour une charge d'indentation de 5 N, a été présentée en fonction de la température de frittage dans **Figure 77**. On peut voir que lorsque la température de frittage augmente de 1300 °C à 1400 °C, la valeur KIC du spinelle produit augmente progressivement avec l'augmentation de la température de frittage.

Par exemple, la valeur de ténacité à la rupture du spinelle S25 CRX 12 a augmenté de 1,2 à 1,4 MPa.m^{1/2} par rapport à la valeur KIC du S25 CRX 14, qui est passée de 1,5 à 2,5 MPa.m^{1/2}, cette amélioration de la ténacité est principalement due à l'augmentation de la taille des grains avec

l'augmentation de la température de frittage. De plus, la porosité affecte également la ténacité, et elle permet de dévier les fissures et de limiter leur propagation, augmentant ainsi la ténacité.

Notez que la meilleure valeur de ténacité à la rupture de l'échantillon S25 CRX 14 fritté à $T = 1400$ °C ($KIC = 2,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$) est supérieure à celle de Tokariev et al. ($KIC = 1,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$) [202] et Benaissa et al.[121] ($KIC = 2,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$). De plus, elle est légèrement inférieure à la valeur rapportée par Von Helden ($KIC = 2,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$)[203] dans presque les mêmes conditions de test. Cela prouve que les échantillons de spinelle que nous avons préparés ont une ténacité très acceptable.

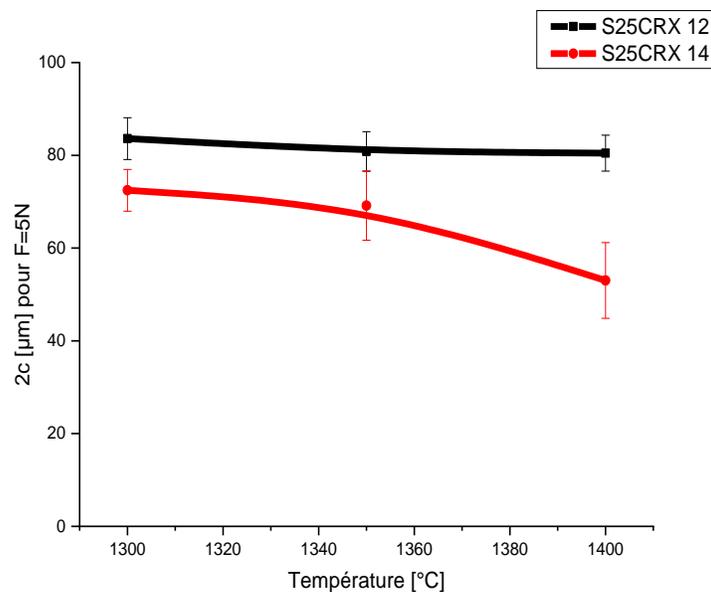


Figure 76. – Variation de la longueur des fissures radiales (2C) en fonction de la température de frittage.

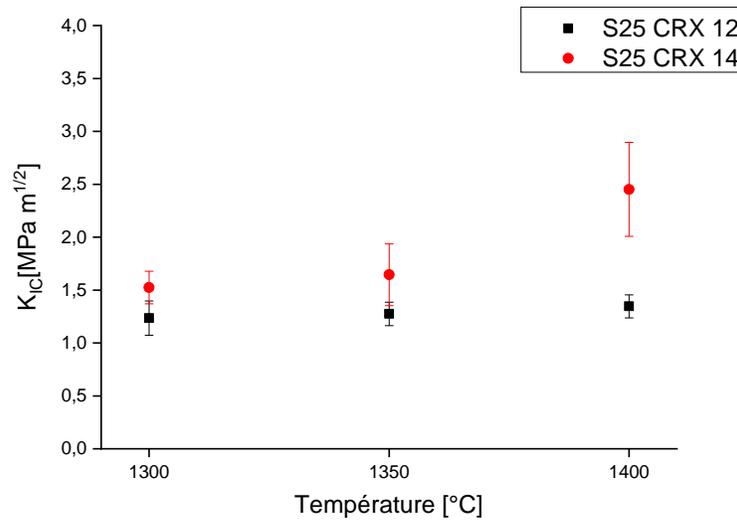


Figure 77. – Variation de la ténacité (K_{IC}) en fonction de la température de frittage

Les résultats de la caractérisation mécanique du spinelle transparent produit par SPS indiquent qu'une microstructure homogène et fine doit être maintenue pour améliorer les propriétés mécaniques telles que la dureté, le module élastique et la ténacité. Cependant, lorsqu'il est fritté à basse température (1300 °C), le spinelle présente une légère porosité et une microstructure fine. En revanche, le spinelle fritté à température modérée (1350 °C) présente une microstructure dense et homogène avec une granulométrie légèrement plus grande. Lorsqu'il est fritté à haute température (1400 °C), le spinelle se retrouve avec une microstructure grossière.

4. Caractérisation tribologique

i) Coefficient de frottement

La **Figure 78** montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps pour les échantillons de spinelle frittés par SPS à différentes températures. On peut observer que la température de frittage a un effet significatif sur le comportement tribologique du spinelle fabriqué. Les échantillons frittés à 1350 °C présentent le coefficient de frottement le plus stable et le plus faible, avec une valeur d'environ 0,35. Pour l'échantillon fritté à 1300 °C, le coefficient de frottement augmente jusqu'à environ 0,42 et est devenu instable. L'échantillon du spinelle S25 CRX 14 (**Figure 78.B**) fritté à $T = 1400$ °C a présenté le coefficient de friction le plus fluctuant et le plus élevé avec une valeur moyenne d'environ 0,47. Par contre dans le cas de spinelle S25 CRX 12 fritté à la même température (1400 °C), le coefficient de frottement est moins élevé autour de 0,44 (**Figure 78.A**), cette différence est due à la différence de dureté des deux types de spinelle. On peut conclure que les échantillons de spinelle frittés à 1350 °C présentent le meilleur comportement tribologique parmi les échantillons fabriqués. Le coefficient de frottement est une propriété externe au matériau qui peut être influencée à la fois par les conditions environnementales (température, humidité, lubrification, etc.) et par les propriétés intrinsèques du matériau, telles que la dureté, la rugosité, et surtout la composition des phases du matériau. [121, 204]. Cependant, la dureté et la rugosité semblent être les facteurs les plus influents sur le coefficient de frottement dans cette étude. L'échantillon avec une dureté élevée et une rugosité relativement faible présente la valeur de coefficient de frottement la plus basse, et permet d'obtenir un comportement de friction optimal.

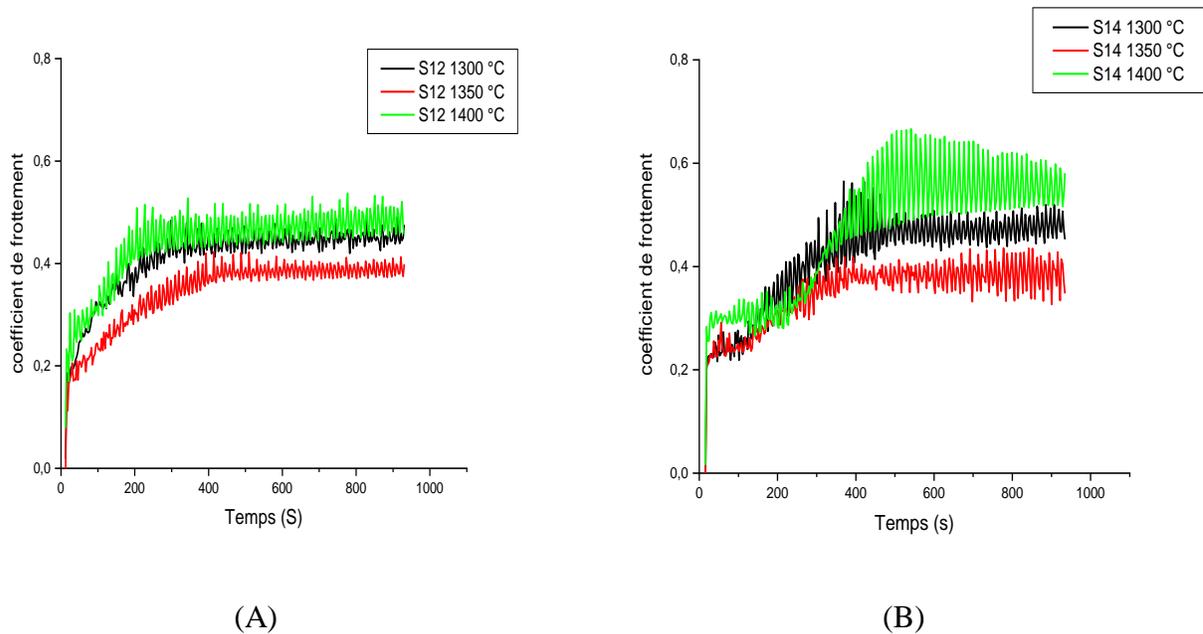


Figure 78. – Évolution du coefficient de frottement en fonction du temps du spinelle fritté à différentes températures : (A) : S25 CRX 12 et (B) : S25 CRX

14

ii. Largeur de piste

La largeur des pistes d'usure peut indiquer le taux d'usure et de la résistance à l'usure des matériaux soumis au frottement. La **Figure 79** montre l'évolution de la largeur de la piste d'usure des échantillons frittés SPS à différentes températures soumis à des tests d'usure. Il est clair que les échantillons frittés à 1350 °C présentent la largeur de piste d'usure la plus étroite (116 μm pour S25 CRX 14 et 167 μm pour le S25 CRX 12), tandis que, les échantillons frittés à 1400 °C présentent la plus grande largeur de trace d'usure (133 μm pour S25 CRX 14 et 185 μm pour le S25 CRX 12) et la résistance à l'usure la plus faible. Aussi les échantillons frittés à basse température (1300 °C) présentent également une grande largeur de trace d'usure pour les deux spinelles produits.

Ce comportement tribologique de notre spinelle fabriqué s'explique par la variation du coefficient de frottement, le spinelle S25 CRX 12 frittés à différentes températures de frittage présentant le coefficient de frottement le plus faible et la résistance à l'usure la plus élevée, tandis que celui fritté

à partir de la poudre S25 CRX 14 présente le coefficient de frottement le plus élevé et la résistance à l'usure la plus faible. Le comportement tribologique de notre matériau peut également être expliqué par la variation de dureté, où le matériau ayant une dureté la plus élevée présente le taux d'usure le plus faible, et inversement, cela correspond à l'équation d'usure d'Archard [205], qui démontre une relation inverse entre la dureté d'un matériau et son taux d'usure.

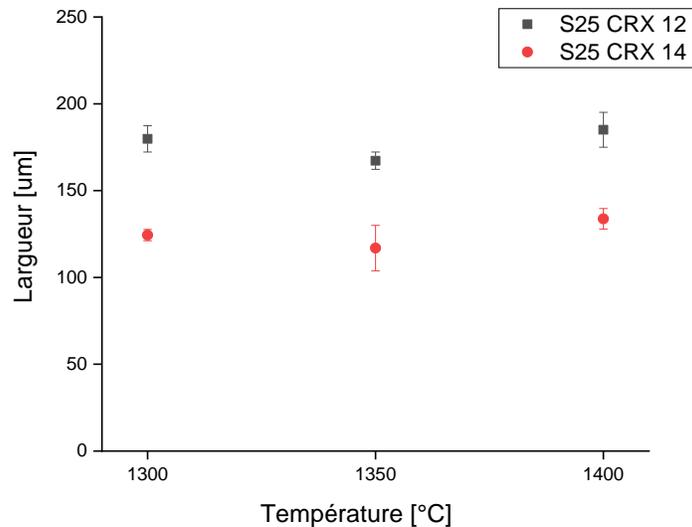
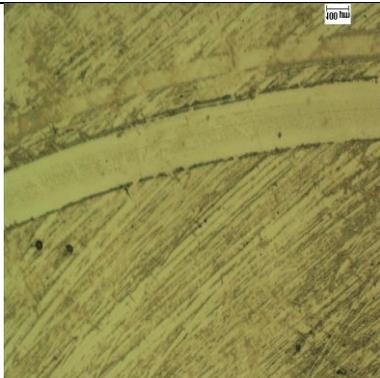
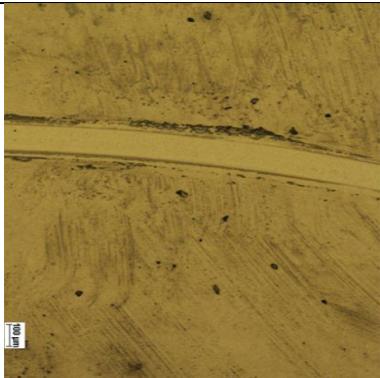
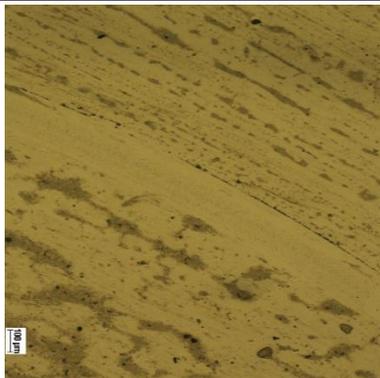
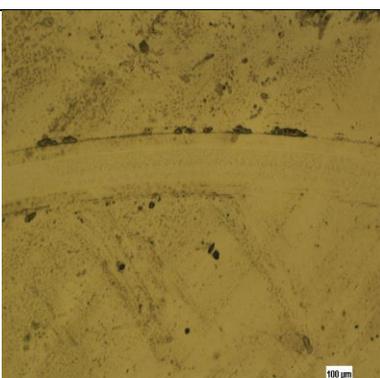
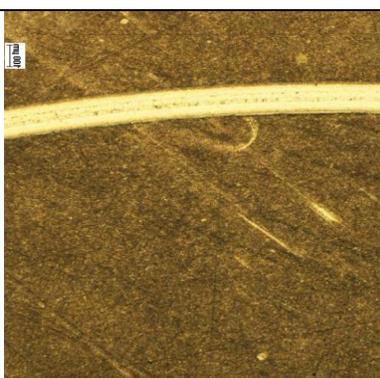


Figure 79. – Variation de la largeur de la piste d'usure en fonction la température de frittage

1.2. Image de la piste d'usure

Le **Tableau 8** montre des images des traces de frottement des échantillons frittés avec SPS. L'observation microscopique des marques d'usure montre que les échantillons frittés à 1350 °C présentent des marques d'usure moins visibles que les échantillons frittés à 1300 °C et 1400 °C. Cela est dû à sa dureté élevée à cette température. De plus, les traces de l'échantillon le plus dur (S25 CRX 12) se sont révélées plus claires, légèrement plus larges et surtout moins profondes. Cela est dû à la résistance élevée au frottement qui entraîne moins d'arrachement de matière.

Tableau 8. – Image de la piste d’usure par microscope optique

	S 25 CRX 12	S 25 CRX 14
1300 °C		
1350 °C		
1400 °C		

6. Rayage des spinelles

L'étude de rayage à charge progressive apparaît appropriée pour comprendre l'endommagement de surface des spinelles transparents frittés par SPS. Durant nos essais de rayage progressif on observe qu'en fonction d'augmentation de la charge normale appliquée, il se produit trois régimes d'endommagement, Houérou et al. [206]:

- **Régime micro-ductile** qui est caractérisé par la présence d'un sillon permanent sans endommagement visible (**Figure 80.A**)
- **Régime de fissuration** qui est caractérisé par initiation d'une première fissure radiale et cet endommagement résulte de l'augmentation de la charge normale jusqu'à atteindre une charge critique F_{c1} (**Figure 80.B**)
- **Régime micro-abrasif**, lorsque la charge normale atteint une charge critique de rupture F_{c2} , l'endommagement devient plus important et la formation des fortes fissures latérales peut induire des écaillages dans la surface d'échantillon et conduire ensuite à l'enlèvement de matière (**Figure 80.C**).

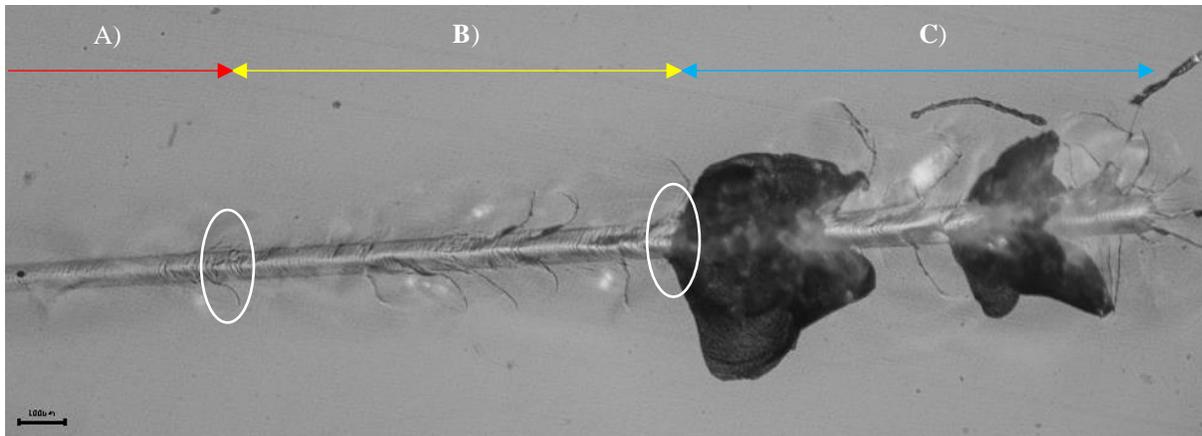


Figure 80. – Observation optique du rayage de S25 CRX 14 1300 °C (A- Régime micro-ductile I, B-Régime de fissuration II, C-Régime micro-abrasif III)

Toutes les rayures sont produites avec une charge augmentant progressivement jusqu'à 60 N, et les charges critiques peuvent être obtenues par contrôle visuel du trajet de rayage avec un microscope

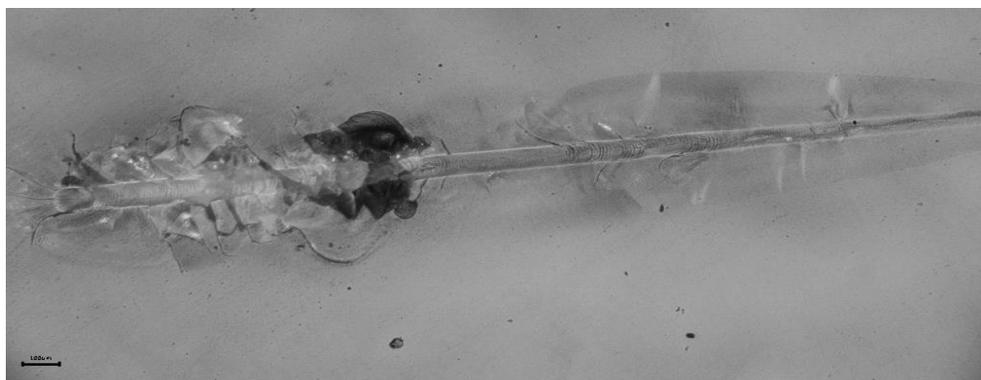
optique, les résultats des différentes charges pour les échantillons sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 9. – Les forces critiques de l’essai de rayage pour les différents échantillons frittés

Spinelle	Température	FC1 [N]	FC2 [N]
S25 CRX 14	1300 °C	35,2	49,8
	1350 °C	30,9	42,5
	1400 °C	19,5	34,5
S25 CRX 12	1300 °C	40,7	47,6
	1350 °C	38,5	43,9
	1400 °C	31,4	42,8

On peut voir que les échantillons élaborés à partir du spinelle S25 CRX 12 présentent des meilleures résistances à la rayure avec des valeurs des forces critiques les plus élevées par rapport au spinelle S25 CRX 14. De plus, On n’observe que les échantillons frittés à haute température de frittage montrent des charges critiques plus faibles que les deux autres échantillons frittés à 1300 et 1350 °C, par exemple, à une température de frittage 1400 °C, le spinelle S25 CRX 14 et le S25 CRX 12 présentent des forces critiques à la rupture FC2 respectivement de 34,5 N et 42,8 N. Ce comportement s'explique par la relation directe entre la taille des grains et la résistance à l’usure, de sorte que le spinelle ayant la dureté la plus élevée (granulométrie fine) a une résistance à l’abrasion plus élevée [203, 207].

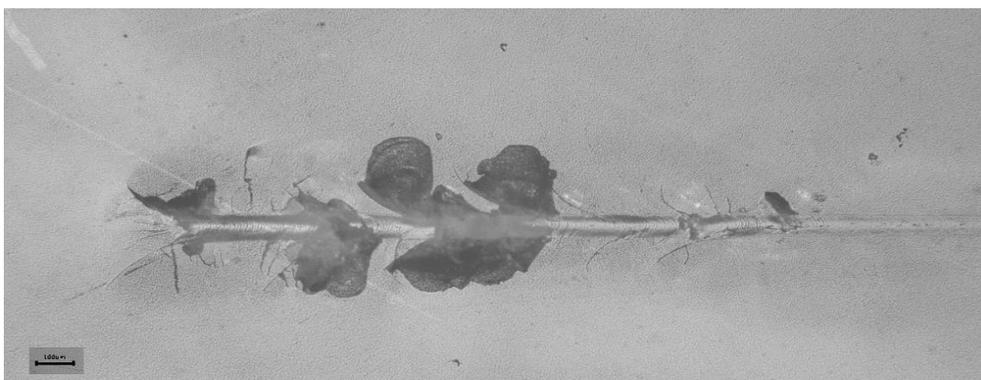
Les **Figures 81,82** illustrent des observations des parties de chemin de rayage effectuées sur les différents spinelles transparents. Pour les deux spinelles frittés, il est constaté qu’une augmentation de la force de rayage entraîne une zone d’écailage importante, ces zones deviennent plus importantes à mesure que la température de frittage augmente. Cependant, en raison de la grande fragilité des céramiques, le principal mécanisme de dommage lors des rayures est la fracture fragile, entraînant de nombreuses fissures radiales et un écailage le long de la rayure. Ce type de comportement a également été observé dans l'alumine [208-210].



1300 °C

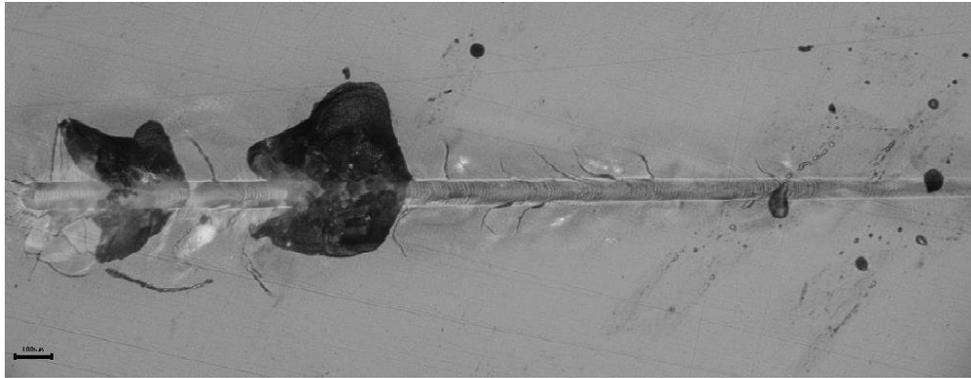


1350 °C

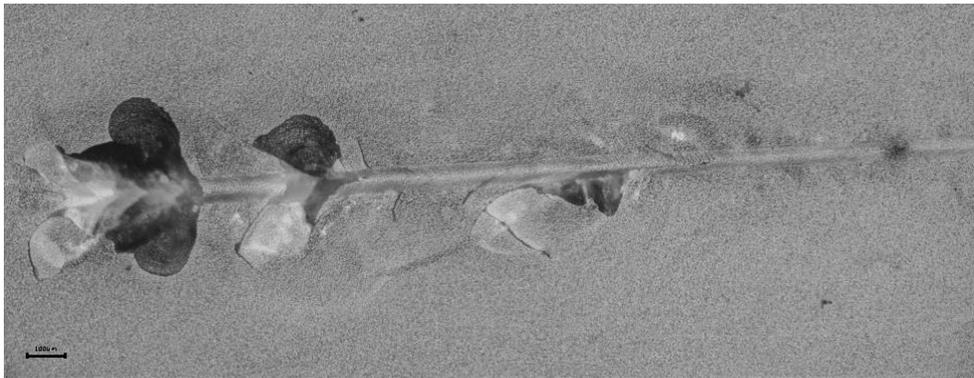


1400 °C

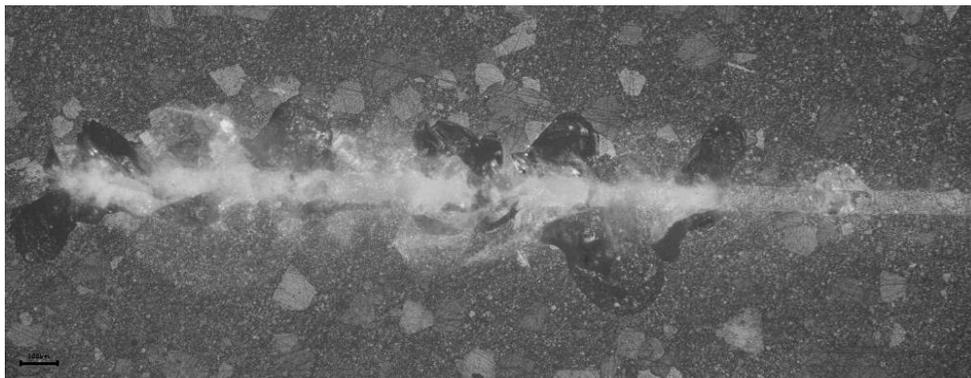
Figure 81. – Observations microscopiques des parties d'une rayure effectuée sur le spinelle transparent S25 CRX 12



1300 °C



1350 °C

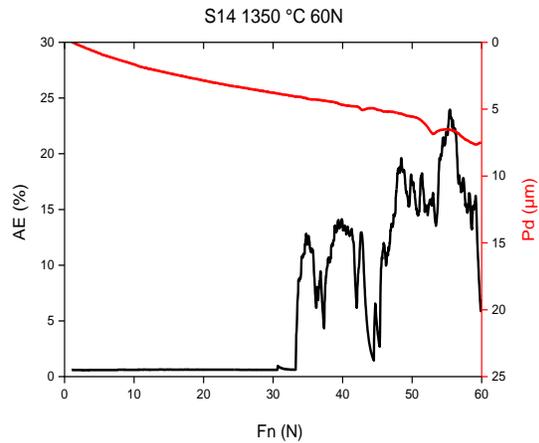
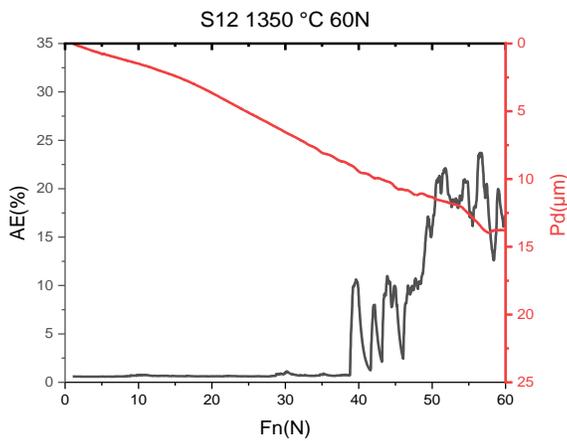
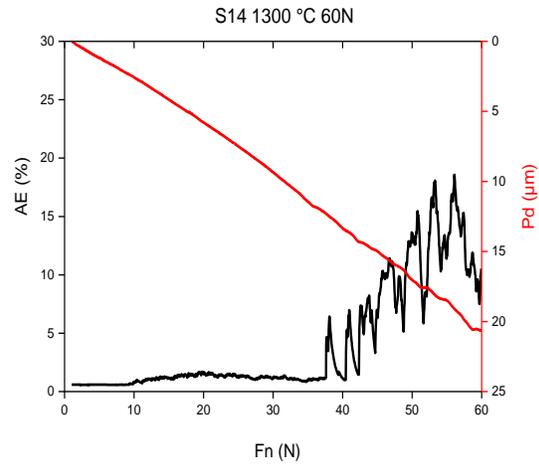
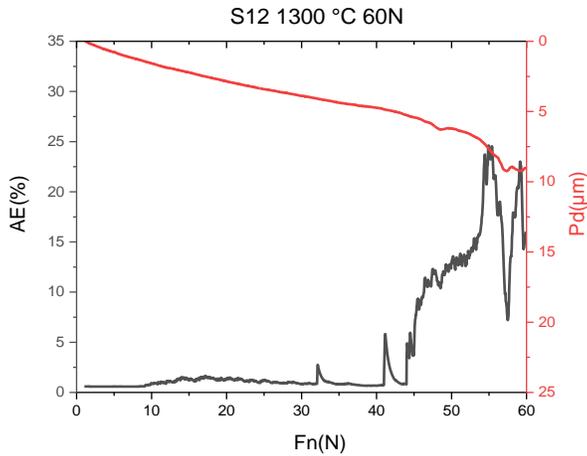


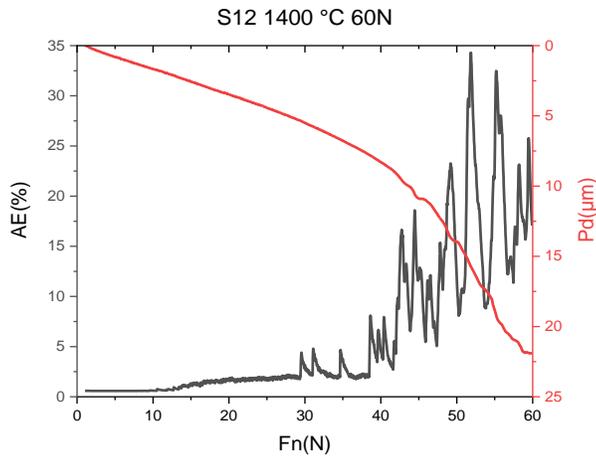
1400 °C

Figure 82. – Observations microscopiques des parties d’une rayure effectuée sur le spinelle transparent S25 CRX 14

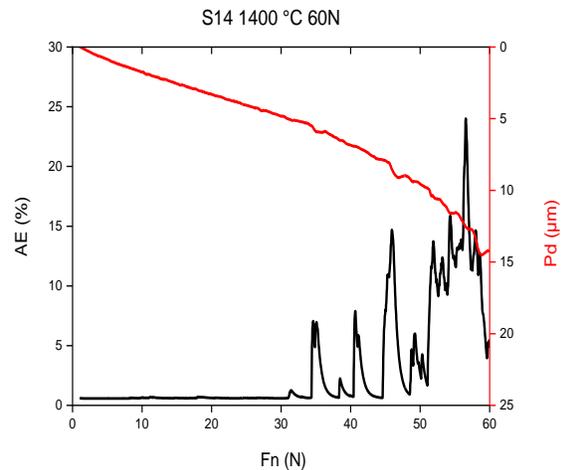
Pendant le test de rayage, le système enregistre la profondeur de pénétration (Pd) et les signaux acoustiques (AE) associés à la fissuration ou à l’écaillage. La **Figure 83** présente la variation de la profondeur de pénétration et l’émission acoustique enregistrée lors du rayage de spinelles transparents, frittés à différentes températures. À partir cette figure on remarque qu’au début de test, l’émission acoustique est faible, ceci rend la détermination de la première charge critique Fc1 difficile qui ne peut être déterminé que visuellement. Au fur et à mesure que la charge appliquée

augmente et que des écaillages se forment, les signaux d'émission deviennent plus intenses. En effet, à mesure que la charge normale progresse, la profondeur de pénétration résiduelle augmente. À la fin de l'essai de rayage, nous avons noté la profondeur atteinte comme suit : 20, 8 et 14 μm , respectivement, pour les échantillons frittés à 1300, 1350 et 1400 $^{\circ}\text{C}$ pour le spinelle S25 CRX 14, et pour les mêmes températures de frittage les spinelles S25 CRX 12 présentent des valeurs de Pd envient de 9, 14 et 22 μm .





S25 CRX 12



S25 CRX 14

Figure 83. – Variation de l'émission acoustique et de la profondeur de pénétration en fonction de la charge normale appliquée pour les différents échantillons

Le comportement à l'usure du spinelle transparent est lié à sa microstructure (taille des grains, pores et inclusions) et à ses propriétés mécaniques telles que la dureté et la ténacité. En effet, l'amélioration de ces propriétés mécaniques améliore les performances tribologiques des spinelles transparents. En général, les échantillons frittés à basse température ont des granulométries fines, une dureté élevée et une résistance à l'usure élevée, tandis que les spinelles produits par frittage SPS à haute température ont des granulométries élevées, une ténacité élevée et une faible résistance à l'usure. Par conséquent, une température de frittage optimale est requise pour obtenir une résistance à l'usure et une dureté élevée.

7. Sablage des céramiques transparentes

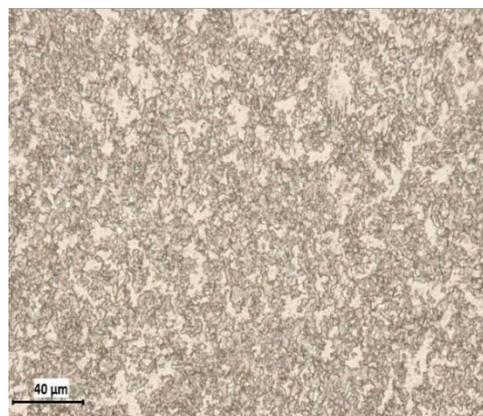
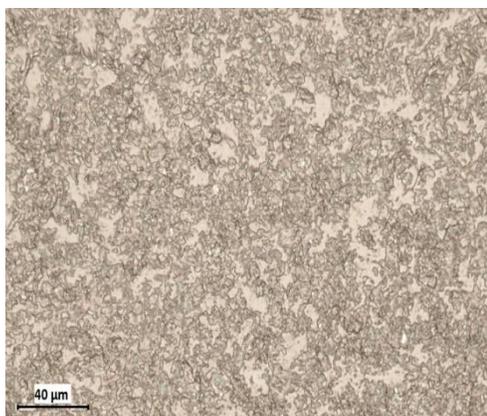
a) Observations microscopiques des défauts

1. *Observations par microscope optique*

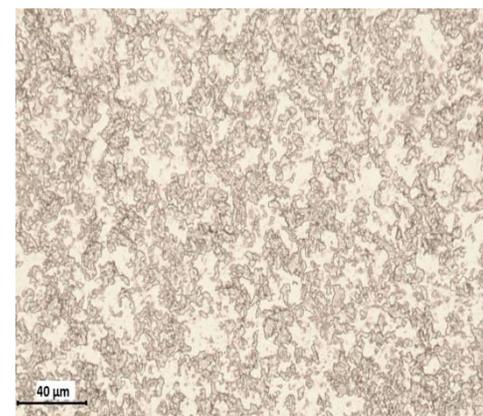
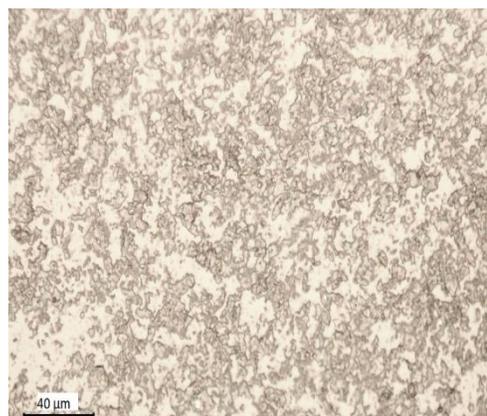
Le comportement à l'érosion des matériaux fragiles tels que les céramiques polycristallines est contrôlé par la formation de fissures latérales parallèles à la surface. Ces fissures se propagent facilement pour former un réseau de fissures se propageant à travers les joints de grains. Les chocs répétés des particules de sable enlèveront facilement le matériau de surface avec éjection des grains de la couche supérieure [211]. Le volume de matériau retiré dépend de la ténacité et de la dureté du matériau. Etant donné que ces dernières valeurs varient d'un échantillon à l'autre (**Figure 74** et **Figure 77**), des taux d'érosion différents sont attendus [117].

Pour les observations microscopiques des défauts, un microscope optique est utilisé. Il permet d'observer et de photographier les défauts de surface puis de visualiser le taux d'endommagement d'une surface céramique transparente. Les photographies obtenues sont présentées dans la **Figure 84**. Ces micrographies montrent que la surface de l'échantillon est partiellement érodée et que les défauts de sablage résultant de la micro-fragmentation, notamment les fissures latérales, présentent une répartition aléatoire sur toute la surface exposée. De plus, on peut observer que l'endommagement s'aggrave à mesure que la température de frittage diminue. Par conséquent, on peut constater que le spinelle fritté à 1300 °C est plus endommagé que l'échantillon fritté à 1400 °C, en raison de sa faible ténacité. De plus, le spinelle a une ténacité à la rupture inférieure (S25 CRX 12) et subit plus de dommages que le spinelle S25 CRX 14.

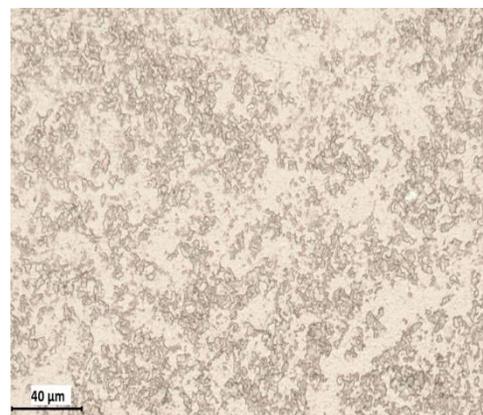
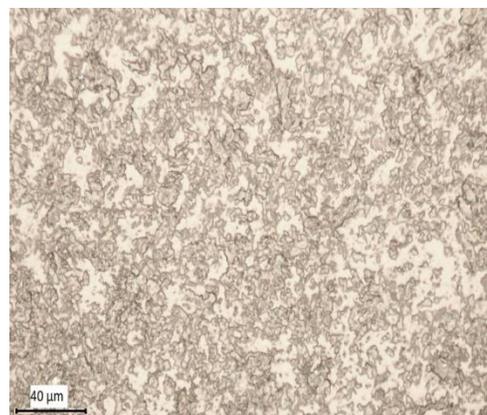
1300 °C



1350 °C



1400 °C



S25 CRX 12

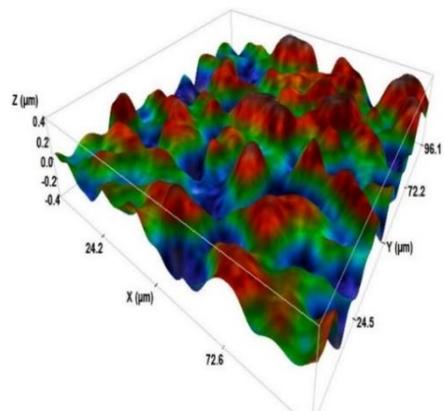
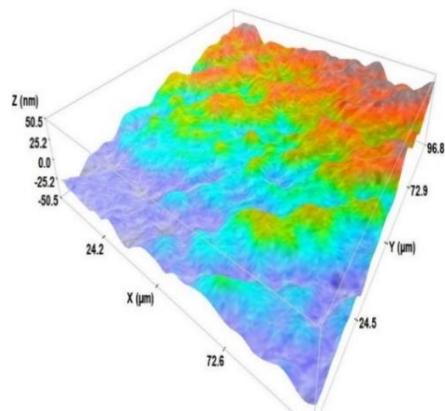
S25 CRX 14

Figure 84. – Observations microscopiques des défauts de surface des échantillons préparés après sablage

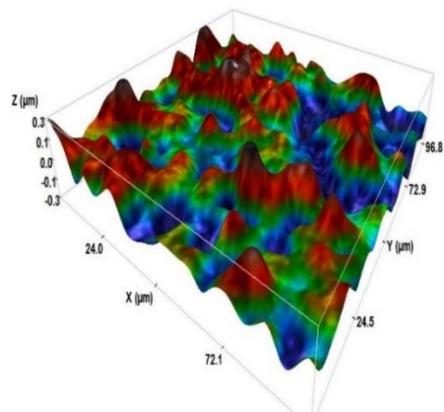
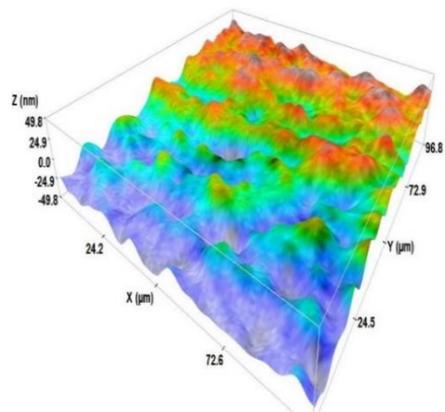
2) Observation par microscopie confocal

Pour étudier les mécanismes d'érosion et d'endommagement de la surface, des vues de dessus des surfaces non érodées et érodées des échantillons frittés ont été observées en microscopie confocal (**Figure 85 et 86**). Ces figures confirment qu'après le sablage, l'éjection de particules de la couche superficielle laisse des creux sur la surface de l'échantillon, augmentant la rugosité et affectant par la suite la réflectance de surface R_s , comme décrit précédemment dans la littérature [211].

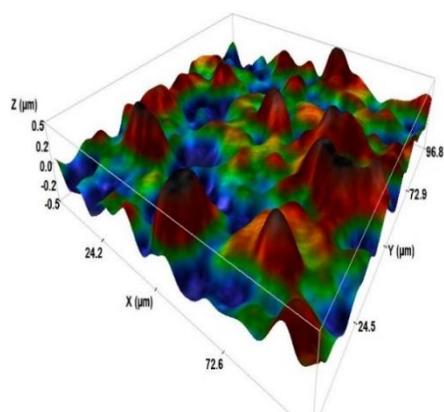
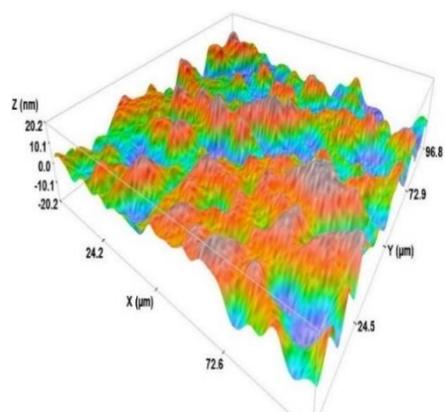
On remarque également que lorsque la température de frittage augmente, des défauts plus profonds apparaissent à la surface des échantillons préparés. En effet, la microstructure devient plus rugueuse à haute température. L'influence de la microstructure sur la morphologie de la surface érodée peut s'expliquer par le fait que lorsque la surface de l'échantillon fritté à microstructure rugueuse est attaquée par des particules de sable, les grains enlevés laissent des empreintes qui correspondent à leur taille. En conséquence, à mesure que la taille des gains enlevés augmente, la rugosité de la surface sablée augmente également. Une étude ultérieure menée par Mroz et ses collègues [117] sur l'érosion des spinelles nanostructures par le sable et la pluie a montré que les nano-spinelles d'une granulométrie d'environ 345 nm avaient une meilleure résistance à l'érosion que les spinelles fins d'une granulométrie de 970 nm. De plus, les échantillons préparés à partir de la poudre S25 CRX 14 se sont révélés plus endommagés et avaient une surface plus rugueuse que la poudre S25 CRX 12 en raison de sa faible dureté. En particulier, une étude de Von Helden et al. [203] a révélé que le spinelle transparent présente une résistance à l'érosion supérieure à celle du verre en raison de sa dureté élevée.



1300 °C



1350 °C

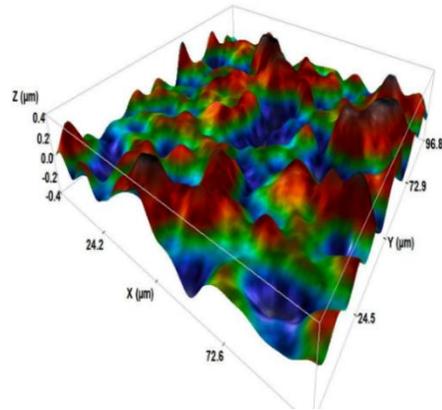
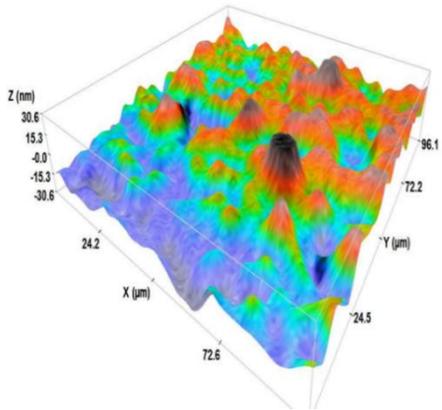


1400 °C

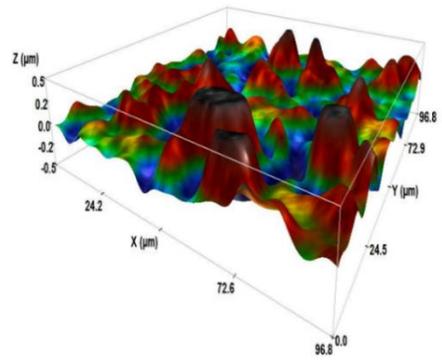
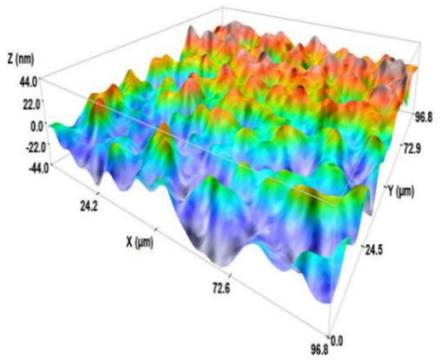
(a)

(b)

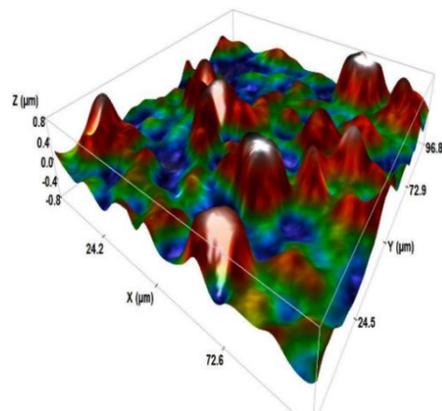
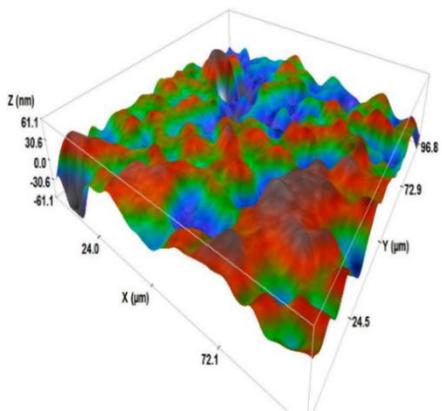
Figure 85. – Images 3D du microscope confocal pour les surfaces d'échantillons S25 CRX 12 frittés à différentes températures, (a) avant et (b) après l'érosion.



1300 °C



1350 °C



1400 °C

(a)

(b)

Figure 86. – Images 3D du microscope confocal pour les surfaces d'échantillons S25 CRX 14 frittés à différents températures, (a) avant et (b) après l'érosion.

b) Taux d'endommagement de la surface

Les micrographies ont été traitées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image pour déterminer le pourcentage de la surface endommagée des échantillons. Ce logiciel donne le pourcentage de surfaces endommagées par rapport au total des surfaces sélectionnées, ces valeurs sont indiquées dans l'histogramme ci-dessous. On constate que l'endommagement est moindre pour le spinelle S25CRX 14, et ce taux d'endommagement est compris entre 46,7% et 32,1% à trois températures de frittage. Pour le spinelle S25CRX 12, les valeurs de pourcentage de dommages à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C étaient respectivement de 48,3 %, 41,5 % et 44,9 %. Par conséquent, on peut constater que les échantillons frittés à basse température sont plus endommagés, ce qui est dû à une ténacité plus faible. De plus, en raison de la dureté élevée du spinelle transparent, le taux de dommages ne dépasse pas 50 %.

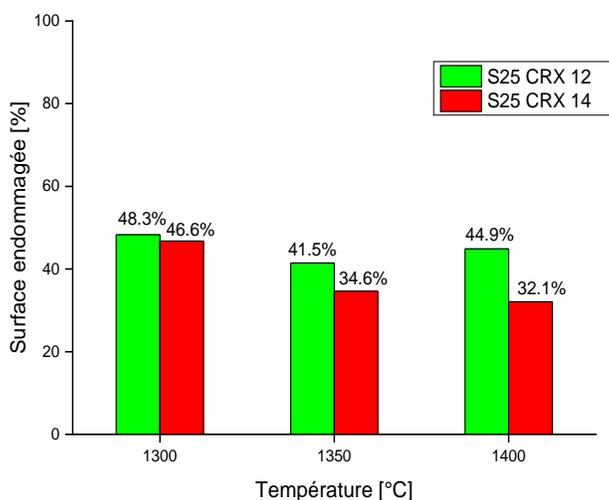


Figure 87. – Variation de la surface endommagée en fonction de la température du frittage

c) Rugosité

La rugosité reflète le taux d'endommagement de la surface exposée à l'érosion, les paramètres de rugosité ont été mesurés avant et après le sablage, à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser. Deux principaux paramètres de rugosité de surface ont été obtenus à partir de ce test : Sa- hauteur moyenne arithmétique et Sq- hauteur moyenne quadratique. La variation de ces paramètres

de rugosité des différents échantillons transparents avant et après l'érosion sont illustrés sur la **Figure 88**.

On observe que valeurs de la rugosité à l'état brut est faible dans le cas des échantillons du spinelle S25 CRX 12 frittés à différentes températures ($S_a \approx 60$ nm et $S_q \approx 70$ nm), et pour le spinelle S25 CRX 14, les valeurs de rugosité avant érosion sont faibles pour les échantillons frittés à basse température ($S_a \approx 63$ nm et $S_q \approx 75$ nm), sauf dans le cas du spinelle fritté à 1400 °C, qui présente des S_q et S_a élevés de l'ordre de 125 nm et 102 nm respectivement. Ces résultats montrent que les échantillons subissent un bon polissage. Du plus, lorsqu'on voit les résultats de rugosité après sablage, on peut remarquer que les valeurs de S_q et S_a augmentent après érosion. Par exemple, les valeurs de rugosité quadratique de la surface S_q du spinelle S25 CRX 12 sont environ de 125 nm quelle que soit la température de frittage. En revanche, pour le spinelle S25 CRX 14 les valeurs de S_q augmentent de 75 nm jusqu'à 134 nm pour l'échantillon fritté à 1300 °C. Pour le spinelle fritté à 1350 °C, le S_q atteint 139 nm. Quant au spinelle fritté à 1400 °C, la rugosité atteint 167 nm. Le taux de dégradation de la surface des échantillons est en relation étroite avec la microstructure du spinelle et les propriétés mécaniques telle que la dureté et la ténacité à la rupture [212, 213]. En particulier, on trouve que le spinelle S25 CRX 14 montre des valeurs de rugosité de surface plus élevées que le spinelle S25 CRX 12, en raison de sa microstructure plus grossière et de sa dureté inférieure à celle du spinelle S25 CRX 12.

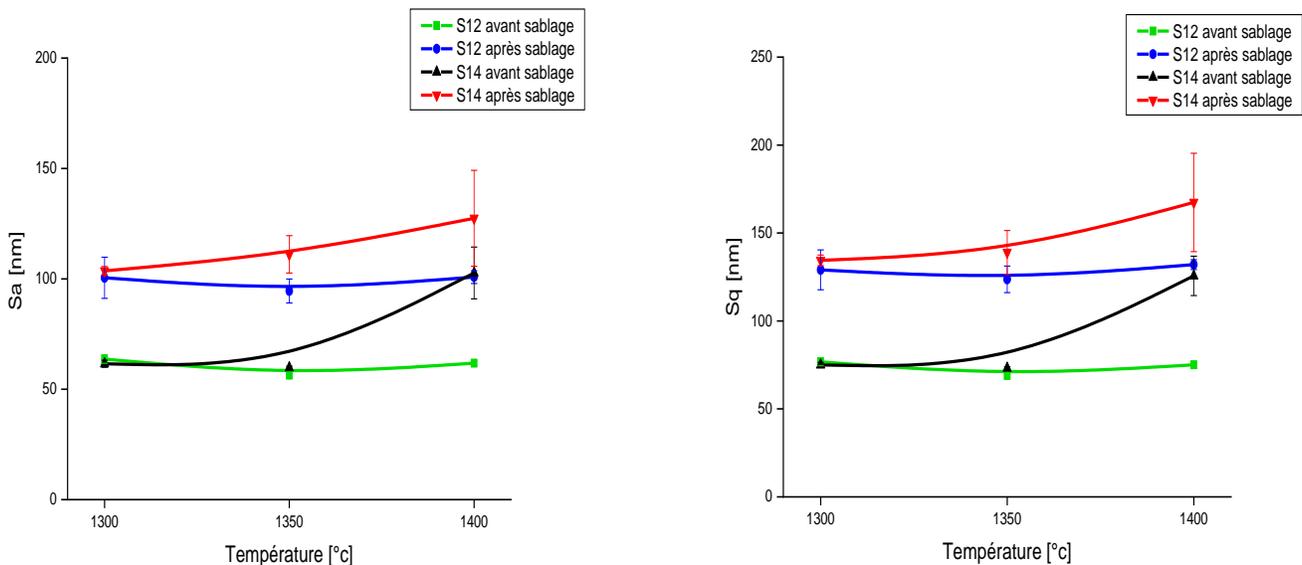
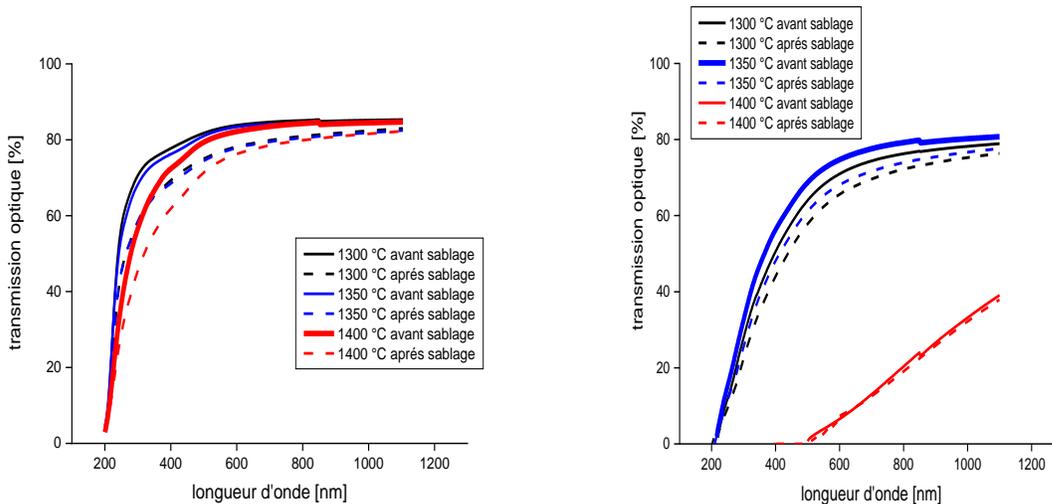


Figure 88. – Variation de la rugosité de la surface des échantillons frittés avant et après sablage

d) Transmission optique

La **Figure 89** montre les spectres de transmission optique de spinelles transparents (S25CRX 12 et S25CRX 14) érodés par le sable. Les spectres des spinelles ont la même allure, mais les niveaux des courbes sont différents. Ce décalage est dû au degré de dommage de la surface qui diffuse la lumière incidente.

On voit bien que l'état initial (avant sablage) est au plus haut niveau, quelle que soit la température de frittage. Et après le sablage, la transmission de la lumière a légèrement diminué en raison de l'augmentation de la réflexion de la lumière due à l'augmentation de la rugosité de la surface [214]. Dans nos conditions sévères de sablage, les échantillons des deux types de spinelle ont montré une légère diminution d'environ 5-7 % pour $\lambda = 550$ nm et 2-3 % pour $\lambda = 1000$ nm. Cette légère perte de qualité optique est due à la faible rugosité de surface par rapport à la longueur d'onde. L'étude de Lallement [212] montre que les propriétés optiques du spinelle se détériorent moins après un sablage aux longueurs d'onde infrarouges (IR) car la taille du défaut (R_q) est petite par rapport à la longueur d'onde.



S25 CRX 12

S25 CRX 14

Figure 89. – La variation de la transmission optique des spinelles frittés aux différentes températures avant et après sablage

Conclusion générale

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans un contexte d'élaboration des céramiques polycristallines transparentes possédant une haute qualité optique et d'excellentes propriétés mécaniques. Afin de fabriquer ces céramiques, un frittage par plasma étincelle SPS a été effectué sur le spinelle MgAl_2O_4 . Ce travail est divisé en deux parties expérimentales :

- Au cours de la première partie du travail, nous avons caractérisé en détail les deux poudres de spinelle (S25CRX 12 et S25CRX 14) qui ont été choisies pour cette étude, en examinant leur composition chimique et cristallographique, ainsi que leur microstructure et leur distribution granulométrique.
- La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'influence des paramètres de frittage tel que la température SPS sur les propriétés mécaniques et optiques du spinelle transparent.

Tout d'abord, la possibilité d'obtenir des céramiques transparentes denses avec une microstructure fine dépend des propriétés de la poudre de départ et de son frittage. Les résultats de la caractérisation des deux poudres commerciales de spinelle produites par la société Baikowski sont résumés comme suit.

Les deux poudres présentent la phase cristalline de spinelle. Ainsi, selon les résultats d'analyse chimique, il a été constaté que la poudre S25 CRX 12 est plus pure que la poudre S25 CRX 14 qui contient du soufre qui peut affecter la qualité optique de la céramique après frittage. La granulométrie plus fine est présente dans la poudre S25 CRX 12 ($D_{50} \approx 1 \mu\text{m}$) et les deux poudres présentent des distributions granulométriques pratiquement identiques. En outre, les deux poudres sont très agglomérées.

Les deux poudres du spinelle sont frittées par SPS à trois températures (1300, 1350 et 1400 °C) et sous une pression de 73 MPa. La température de frittage a un impact significatif sur la densification, la microstructure et les propriétés des spinelles transparents obtenus. Les principaux résultats de cette étude sont résumés dans la section suivante :

- Les échantillons fabriqués à partir des deux poudres possèdent une densité élevée $\geq 99\%$, et la température élevée entraîne une augmentation de la densité des échantillons. Par ailleurs, les

spinelles fabriqués à partir de la poudre S25 CRX 12 présentent une microstructure homogène, avec une taille des grains inférieure à celle du spinelle S25 CRX 14.

- Sur la base des résultats de la caractérisation optique des échantillons préparés par frittage SPS, il a été constaté que la qualité optique du spinelle diminue en raison de la porosité et de la présence de carbone dans les échantillons. En fait, le processus de frittage à haute température a provoqué la formation d'une nouvelle porosité, probablement en raison d'une croissance anormale des grains, ce qui a entraîné une réduction des caractéristiques optiques. De plus, la présence de la contamination au carbone permet de diffuser la lumière et de limiter la transparence du spinelle. Cependant, le spinelle S25 CRX 12, fritté à une température relativement basse de 1300 °C, a montré de bonnes performances optiques avec une transmission en ligne réelle (RIT) de 83 % à une longueur d'onde de 550 nm, une transmission diffuse (TD) de 2 %, et une réflexion diffuse (RD) de 4 %. En revanche, la RIT maximale pour le spinelle S25 CRX 14 a été d'environ 72 % à une température de frittage de 1350 °C, avec une transmission diffuse (TD) de 5 % et une réflexion diffuse (RD) de 5 % à la longueur d'onde (1000 nm). La pureté chimique élevée de la poudre S25 CRX 12 explique également le résultat optimal obtenu pour cette poudre.

En outre, les résultats concernant l'énergie de gap et l'intensité lumineuse absorbée des céramiques élaborées confirment l'effet de la pureté chimique de la poudre de spinelle. En effet, les échantillons fabriqués à partir de S25 CRX 14 présentent une intensité d'absorption plus élevée que ceux du spinelle S25 CRX 12. De plus, l'échantillon de spinelle S25 CRX 14 montre des valeurs d'énergie de bande interdite inférieures, allant de 4,9 eV à 2,26 eV pour les trois températures de frittage.

- Selon l'étude présentée dans ce manuscrit, il est possible d'obtenir des spinelles avec des propriétés mécaniques exceptionnelles grâce au frittage SPS. Les résultats de la caractérisation mécanique du spinelle transparent produit ont démontré que la taille des grains et l'homogénéité de la microstructure sont les principaux paramètres qui ont une influence sur les propriétés mécaniques telles que la dureté, le module élastique et la résistance mécanique. En utilisant la nanopoudre commerciale de spinelle S25CRX 12, on peut obtenir des pastilles frittées à une température basse (1300 °C) qui présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles, notamment la dureté Vickers ($H_v \approx 17,5$ GPa), la ténacité à la rupture ($K_{IC} \approx 1,3$ MPa \sqrt{m}) et le module d'élasticité ($E \approx 279$ GPa). D'autre part, le spinelle fritté à partir de poudre S25CRX 14 a été obtenu avec des propriétés mécaniques optimales grâce à un processus de frittage à une température de

1350 °C. On peut mentionner la dureté Vickers ($H_v \approx 16$ GPa), le module élastique ($E \approx 272$ GPa), ainsi que la ténacité de ($K_{IC} \approx 1,4$ MPa \sqrt{m}).

- Les résultats de l'analyse de l'usure du spinelle transparent ont montré que les spinelles frittés à basse température présentent des granulométries fines, une dureté élevée et une grande résistance à l'usure. Les résultats de frottement des deux spinelles sont intéressants : le spinelle fritté à 1300 °C présente un faible coefficient de frottement (0,35) avec une largeur de piste faible, tandis que les spinelles frittés à haute température présentent des granulométries élevées, ce qui leur confère un coefficient de frottement élevé ($\geq 0,44$).

Le spinelle peut être plus adapté que le verre pour les applications de blindage et de fenêtres de protection dans un environnement potentiellement agressif tel que le Sahara, car ces applications nécessitent des performances optiques et mécaniques élevées. La recherche sur l'érosion par le sable d'un spinelle transparent fabriqué par SPS a été effectuée, et les résultats de cette étude nous ont permis de tirer des conclusions sur les points suivants :

- La surface de nos échantillons révèle une influence significative du sablage, ce qui entraîne l'apparition de défauts et de fissures latérales répartis de manière aléatoire sur toute la surface exposée. Par ailleurs, il est possible de constater que l'érosion s'aggrave à mesure que la température de frittage diminue. Les échantillons préparés à partir de la poudre S25 CRX 12 ont également été plus endommagés que la poudre S25 CRX 14 en raison de sa faible ténacité. Cependant, en raison de la résistance mécanique du spinelle $MgAl_2O_4$, le taux de dommages ne dépasse pas 50 %.
- La transmission optique de deux types de spinelles a légèrement diminué après le sablage, avec une diminution d'environ 5-7 % pour $\lambda = 550$ nm et 2-3 % pour $\lambda = 1000$ nm. Cette légère diminution de la qualité optique est causée par une augmentation de la réflexion de la lumière due à la rugosité de surface (formation des défauts superficiels).

Références bibliographiques

1. Shi, Z., Zhao, Q., Guo, B., et al., *A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄): Sintering techniques, material properties and machinability*. Materials design, 2020. **193**: p. 108858.
2. Akinribide, O. J., Mekgwe, G. N., Akinwamide, S. O., et al., *A review on optical properties and application of transparent ceramics*. journal of materials research and technology, 2022. **21**: p. 712-738.
3. Kim, B. N., Dash, A., Kim, Y. W., et al., *Low-temperature spark plasma sintering of alumina by using SiC molding set*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016. **124**(10): p. 1141-1145.
4. Macaigne, R., *Frittage micro-ondes du matériau spinelle MgAl₂O₄: vers des céramiques transparentes*. 2017, Thèse de doctorat. Normandie Université.
5. Spiridigliozzi, H., *Bottom-up strategy for the development of optically transparent and nanostructured MgAl₂O₄ spinel ceramics*. 2023, Thèse de doctorat. Université Paris-Nord-Paris XIII.
6. Apetz, R., & Van Bruggen, M. P., *Transparent alumina: a light-scattering model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.
7. Monteiro, C., *Obtention de céramiques polycristallines transparentes à propriétés optiques par cristallisation complète et orientée du verre*. 2019, Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
8. Lallemand, L., *Obtention d'alumines α dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering*. 2012, Thèse de doctorat. SCD Doc'INSA.
9. Boyer, M., *Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre*. 2016, Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
10. Kerbart, G., *Frittage sous charge pour l'obtention de céramiques structurales transparentes*. 2021, Thèse de doctorat. Normandie Université.
11. Zhou, G., *ZnSe ceramics and phosphate glasses for optical applications in the visible and infrared ranges*. 2014, Thèse de doctorat. Rennes 1.
12. Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., et al., *Transparent ceramics: Processing, materials and applications*. Progress in solid state chemistry, 2013. **41**(1-2): p. 20-54.
13. Kong, L. B., Huang, Y. Z., Que, W. X., et al., *Transparent ceramic materials*, Springer International Publishing, 2015. p. 29-91.
14. Johnson, R., Biswas, P., Ramavath, P., et al., *Transparent polycrystalline ceramics: an overview*. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2012. **71**(2): p. 73-85.
15. Coble, R.L., *Transparent alumina and method of preparation*. 1962, U.S. Patent No 3,026,210.
16. Coble, R., *Sintering alumina: effect of atmospheres*. Journal of the American Ceramic Society, 1962. **45**(3): p. 123-127.

17. Miles, G. D., Sambell, R. A. J., Rutherford, J., et al., *Fabrication of fully dense transparent polycrystalline magnesia*. Transactions and journal of the British Ceramic Society, 1967. **66**(7): p. 319-335.
18. Bratton, R.J., *Translucent sintered MgAl₂O₄*. Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(7): p. 283-286.
19. Hatch, S. E., Parsons, W. F., Weagley, R. J., *Hot-pressed polycrystalline CaF₂: Dy²⁺ laser*. Applied Physics Letters, 1964. **5**(8): p. 153-154.
20. Ikesue, A., Furusato, I., Kamata, K., *Fabrication of polycrystal line, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(1): p. 225-228.
21. Parsons, W., *Optical materials research*. Applied optics, 1972. **11**(1): p. 43-49.
22. Benaissa, S., Hamidouche, M., Kolli, M., et al., *Optical and mechanical characterization of transparent α -alumina fabricated by spark plasma sintering*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019. **16**(2): p. 638-646.
23. Zhao, M., Sun, Y., Zhang, J., et al., *Novel translucent and strong submicron alumina ceramics for dental restorations*. Journal of dental research, 2018. **97**(3): p. 289-295.
24. Ghanizadeh, S., Grasso, S., Ramanujam, P., et al., *Improved transparency and hardness in α -alumina ceramics fabricated by high-pressure SPS of nanopowders*. Ceramics International, 2017. **43**(1): p. 275-281.
25. Zhou, T., Zhang, L., Wei, S., et al., *MgO assisted densification of highly transparent YAG ceramics and their microstructural evolution*. Journal of the European Ceramic Society, 2018. **38**(2): p. 687-693.
26. Li, X., Yin, J., Lai, Y., et al., *Improved microstructure and optical properties of Nd: YAG ceramics by hot isostatic pressing*. Ceramics International, 2023. **49**(19): p. 31939-31947.
27. Liu, X. J., Chen, F., Zhang, F., et al., *Hard transparent AlON ceramic for visible/IR windows*. International Journal of Refractory Metals, 2013. **39**: p. 38-43.
28. Chen, F., Zhang, F., Wang, J., et al., *Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics with Y₂O₃/La₂O₃ additives*. Journal of Alloys Compounds, 2015. **650**: p. 753-757.
29. Guo, H., Yang, S., Chen, H., et al., *Effects of AlN content on mechanical and optical properties of AlON transparent ceramics*. Ceramics International, 2020. **46**(10): p. 16677-16683.
30. Liu, Y., Zhu, J., Dai, B., *Transparent MgAl₂O₄ ceramics prepared by microwave sintering and hot isostatic pressing*. Ceramics International, 2020. **46**(16): p. 25738-25740.
31. Hoggas, K., Benaissa, S., Cherouana, A., et al., *Mechanical Behavior of Transparent Spinel Fabricated by Spark Plasma Sintering*. Ceramics, 2023. **6**(2): p. 1191-1209.
32. Hammoud, H., Garnier, V., Fantozzi, G., et al., *Mechanism of carbon contamination in transparent MgAl₂O₄ and Y₃Al₅O₁₂ ceramics sintered by Spark Plasma Sintering*. Ceramics, 2019. **2**(4): p. 612-619.
33. SNOW, G.S., *Fabrication of transparent electrooptic PLZT ceramics by atmosphere sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 1973. **56**(2): p. 91-96.

34. Xu, Z., Zeng, X., Cao, Z., et al., *Effects of barium substitution on the optical and electrical properties of PLZT transparent electro-optical ceramics*. *Ceramics International*, 2019. **45**(14): p. 17890-17897.
35. Huangfu, G., Xiao, H., Guan, L., et al., *Visible or near-infrared light self-powered photodetectors based on transparent ferroelectric ceramics*. *ACS applied materials interfaces*, 2020. **12**(30): p. 33950-33959.
36. Klimke, J., Trunec, M., Krell, A., *Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: influence of scattering caused by birefringence*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011. **94**(6): p. 1850-1858.
37. Pabst, W., Hříbalová, S., *Light scattering models for describing the transmittance of transparent and translucent alumina and zirconia ceramics*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021. **41**(3): p. 2058-2075.
38. Pekkan, G., Pekkan, K., Bayindir, B. Ç., et al., *Factors affecting the translucency of monolithic zirconia ceramics: A review from materials science perspective*. *Dental materials journal*, 2020. **39**(1): p. 1-8.
39. Shahbazi, H., Tataei, M., Enayati, M. H., et al., *Structure-transmittance relationship in transparent ceramics*. *Journal of Alloys Compounds*, 2019. **785**: p. 260-285.
40. Bravo, A.-C., *Elaboration de céramiques transparentes de Yb: Sc2O3 pour applications laser*. 2008, Thèse de doctorat. Limoges.
41. Ganesh, I., *A review on magnesium aluminate (MgAl2O4) spinel: synthesis, processing and applications*. *International Materials Reviews*, 2013. **58**(2): p. 63-112.
42. Bernard-Granger, G., Benameur, N., Guizard, C., et al., *Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering*. *Scripta materialia*, 2009. **60**(3): p. 164-167.
43. Bonnefont, G., Fantozzi, G., Trombert, S., et al., *Fine-grained transparent MgAl2O4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders*. *Ceramics International*, 2012. **38**(1): p. 131-140.
44. Yoshimura, H.N., Goldenstein, H., *Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **29**(2): p. 293-303.
45. Rubat du Merac, M., Kleebe, H. J., Müller, M. M., et al., *Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013. **96**(11): p. 3341-3365.
46. Wen, T.C., Shetty, D.K., *On the effect of birefringence on light transmission in polycrystalline magnesium fluoride*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015. **98**(3): p. 829-837.
47. Goldstein, A., Loiko, P., Burshtein, Z., et al., *Development of saturable absorbers for laser passive Q-switching near 1.5 μm based on transparent ceramic Co²⁺: MgAl₂O₄*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. **99**(4): p. 1324-1331.

48. Morita, K., Kim, B. N., Yoshida, H., et al., *Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing*. Acta Materialia, 2015. **84**: p. 9-19.
49. Bernard-Granger, G., Guizard, C., Monchalain, N., *Sintering of an ultrapure α -alumina powder: II. mechanical, thermo-mechanical, optical properties, and missile dome design*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(2): p. 366-382.
50. Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., *Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 207-221.
51. Hahn, D.W., *Light scattering theory*. Department of Mechanical Aerospace Engineering, University of Florida, 2009. **18**.
52. Ashikaga, T., Kim, B. N., Kiyono, H., et al., *Effect of crystallographic orientation on transparency of alumina prepared using magnetic alignment and SPS*. Journal of the European Ceramic Society, 2018. **38**(7): p. 2735-2741.
53. Groot, J.d., Vliet, J.v., *The high-pressure sodium lamp*. Editorial Macmillan Education, 1986. **6**: p. 26-28.
54. Seinen, P., *High intensity discharge lamps with ceramic envelopes*. Proc. of 7th Int. Sympo. Sci. Tech. Light Sources, 1995, (27): p. 101-109.
55. Jiingst, S., Lang, D., Galvez, M., *Improved arc tubes for ceramic metal halide lamps*. in *Light Sources 2004 Proceedings of the 10th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources*. 2004. p. 143-152.
56. Peters, V., Bolz, A., Petermann, K., et al., *Growth of high-melting sesquioxides by the heat exchanger method*. Journal of Crystal Growth, 2002. **237**: p. 879-883.
57. Sanghera, J., Kim, W., Villalobos, G., et al., *Ceramic laser materials*. Materials, 2012. **5**(2): p. 258-277.
58. Goldman, L. M., Hartnett, T. M., Wahl, J. M., et al., *Recent advances in aluminum oxynitride (ALON) optical ceramic*. Window dome technologies materials Vii, 2001. **4375**: p. 71-78.
59. Patterson, M. C., DiGiovanni, A. A., Fehrenbacher, L., et al. *Spinel: gaining momentum in optical applications*. in *Window and dome technologies Viii*. SPIE. 2003, **5078**: p. 71-79 .
60. Ray, J.C., Pati, R.K., Pramanik, P., *Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ)*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(9): p. 1289-1295.
61. Williams, D.F., *On the mechanisms of biocompatibility*. Biomaterials, 2008. **29**(20): p. 2941-2953.
62. Rankin, G. Merwin, H., *The Ternary System CaO-Al₂O₃-MgO*. Journal of the American Chemical Society, 1916. **38**(3): p. 568-588.
63. Alper, A. M., McNally, R. N., Ribbe, P. H., et al., *The system MgO-MgAl₂O₄*. Journal of the American Ceramic Society, 1962. **45**(6): p. 263-268.
64. Hallstedt, B., *Thermodynamic assessment of the system MgO-Al₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(6): p. 1497-1507.

65. Han, D., Zhang, J., Liu, P., et al., *Densification and microstructure evolution of reactively sintered transparent spinel ceramics*. *Ceramics International*, 2018. **44**(10): p. 11101-11108.
66. Krell, A., Waetzig, K., Klimke, J., *Influence of the structure of MgO·nAl₂O₃ spinel lattices on transparent ceramics processing and properties*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(11): p. 2887-2898.
67. Ng, K.O., Vanderbilt, D., *Stability of periodic domain structures in a two-dimensional dipolar model*. *Physical Review B*, 1995. **52**(3): p. 2177.
68. Askeland, D. R., Phulé, P. P., Wright, W. J., et al., *The science and engineering of materials*. The science and engineering of materials, 2003.
69. Benkhelif, A., *Valorisation des céramiques contenues dans les scories d'aluminium*. 2023, Thèse de doctorat. Université Sétif 1.
70. Baronskiy, M. G., Tsybulya, S. V., Kostyukov, A. I., et al., *Structural properties investigation of different alumina polymorphs (η -, γ -, χ -, θ -, α -Al₂O₃) using Cr³⁺ as a luminescent probe*. *Journal of Luminescence*, 2022. **242**: p. 118554.
71. Bourbia, A., *Etude du Durcissement Mécanique des Matériaux Métalliques: Al-Al₂O₃*. 2010, Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba.
72. Bragg, W., *The structure of the spinel group of crystals*, *Phil. Magz.* 1915. **30**(176):p. 305-315.
73. Nishikawa, S., *Structure of some crystals of spinel group*. *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, 1915. **8**(7): p. 199-209_1.
74. Ball, J. A., Pirzada, M., Grimes, R. W., et al., *Predicting lattice parameter as a function of cation disorder in MgAl₂O₄ spinel*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005. **17**(48): p. 7621.
75. Pille, A., *Development of optically transparent alumina and spinel ceramics with fine microstructure*. 2018, Thèse de doctorat. Université Sorbonne Paris Cité.
76. Hosseini, S.M, *Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl₂O₄ oxide*. *Physica Status Solidi (b)*, 2008. **245**: p. 2800–2807.
77. Wagner, C., *Über den Mechanismus der Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung (Doppelsalze, Spinelle, Silikate)*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1936. **34**(1): p. 309-316.
78. Navias, L., *Preparation and properties of spinel made by vapor transport and diffusion in the system MgO-Al₂O₃*. *Journal of the American Ceramic society*, 1961. **44**(9): p. 434-446.
79. Ganesh, I., Teja, K. A., Thiyagarajan, N., et al., *Formation and densification behavior of magnesium aluminate spinel: the influence of CaO and moisture in the precursors*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. **88**(10): p. 2752-2761.
80. Kong, L., Ma, J., Huang, H., *MgAl₂O₄ spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process*. *Materials letters*, 2002. **56**(3): p. 238-243.
81. Ganesh, I., Bhattacharjee, S., Saha, B. P., et al., *A new sintering aid for magnesium aluminate spinel*. *Ceramics international*, 2001. **27**(7): p. 773-779.

82. Kanerva, U., Suhonen, T., Lagerbom, J., et al., *Evaluation of crushing strength of spray-dried MgAl₂O₄ granule beds*. *Ceramics International*, 2015. **41**(7): p. 8494-8500.
83. Chen, Z. Z., Shi, E. W., Zhang, H. W., et al., *Hydrothermal synthesis of magnesium aluminate platelets*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. **89**(12): p. 3635-3637.
84. Tabaza, W., Swart, H., Kroon, R., *Luminescence of Ce doped MgAl₂O₄ prepared by the combustion method*. *Physica B: Condensed Matter*, 2014. **439**: p. 109-114.
85. Nam, S., Lee, M., Kim, B. N., et al., *Morphology controlled Co-precipitation method for nano structured transparent MgAl₂O₄*. *Ceramics International*, 2017. **43**(17): p. 15352-15359.
86. Sanjabi, S., Obeydavi, A., *Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via modified sol-gel method*. *Journal of Alloys Compounds*, 2015. **645**: p. 535-540.
87. Guo, J., Lou, H., Zhao, H., et al., *Novel synthesis of high surface area MgAl₂O₄ spinel as catalyst support*. *Materials Letters*, 2004. **58**(12-13): p. 1920-1923.
88. Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., et al., *Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. **93**(9): p. 2656-2666.
89. Sepulveda, J. L., Loutfy, R. O., Chang, S., et al. *High-performance spinel ceramics for IR windows and domes*. in *Window and dome technologies and materials XII*. 2011. SPIE.
90. Benitez, T., Gómez, S. Y., de Oliveira, A. P. N., et al., *Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications*. *Ceramics International*, 2017. **43**(16): p. 13031-13046.
91. Collet, R., *Mécanismes de consolidation et de densification de poudres de cuivre lors d'un frittage SPS*. 2015, Thèse de doctorat. Université de Bourgogne.
92. Bernache-Assollant, D., *Chimie physique du frittage*. Hermes.1993.
93. Benaissa, S., *Elaboration et caractérisation d'une nanoceramique a usage optique*. 2018, Thèse de doctorat. Université Sétif 1.
94. Bernache-Assollant, D., Bonnet, J. P., *Frittage: aspects physico-chimiques Partie 2: frittage en phase liquide*. *Les Techniques de l'Ingenieur*, 2005(AF6621): p. AF6621. 1-AF6621. 14.
95. Lagny, M., *Transparent Er: YAG ceramics with doping gradient processed by SPS and reactive sintering*. 2019, Thèse de doctorat. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis.
96. Suárez, M., Fernández-Camacho, A., Torrecillas, R., et al., *Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials*. InTech, 2012.
97. Castro, R., Van Benthem, K., *Sintering: mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes*. Springer Science & Business Media, 2012. **35**.
98. Mroz, T. J., Hartnett, T. M., Wahl, J. M., et al., *Recent advances in spinel optical ceramic*. *Window Dome Technologies Materials IX*, 2005. **5786**: p. 64-70.
99. German, R.M., *Sintering theory and practice*. John Willey & Sons,1996.
100. Goldstein, A., Krell, A., *Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. **99**(10): p. 3173-3197.

101. Zegadi, A., Kolli, M., Hamidouche, M., et al., *Transparent MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark plasma sintering from commercial powders*. *Ceramics International*, 2018. **44**(15): p. 18828-18835.
102. Goldstein, A., *Correlation between MgAl₂O₄-spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review)*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(11): p. 2869-2886.
103. Liu, W., Zhang, W., Li, J., Kou, H., et al., *Influence of pH values on (Nd+ Y): Al molar ratio of Nd: YAG nanopowders and preparation of transparent ceramics*. *Journal of Alloys Compounds*, 2010. **503**(2): p. 525-528.
104. Villalobos, G., Bayya, S., Kim, W., et al., *Low absorption magnesium aluminate spinel windows for high energy laser applications*. *Journal of materials research and technology*, 2014. **29**(19): p. 2266-2271.
105. Morita, K., Kim, B. N., Yoshida, H., et al., *Influence of pre-and post-annealing on discoloration of MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS)*. *Journal of the european ceramic society*, 2016. **36**(12): p. 2961-2968.
106. Sarkar, R., Tripathi, H.S., Ghosh, A., *Reaction sintering of different spinel compositions in the presence of Y₂O₃*. *Materials Letters*, 2004. **58**(16): p. 2186-2191.
107. Ting, C.J., Lu, H.Y., *Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999. **82**(4): p. 841-848.
108. Dericioglu, A. F., Boccaccini, A. R., Dlouhy, I., et al., *Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness of transparent magnesium aluminate spinel ceramics*. *Materials transactions*, 2005. **46**(5): p. 996-1003.
109. Shimada, M., Endo, T., Saito, T., et al., *Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials*. *Materials Letters*, 1996. **28**(4-6): p. 413-415.
110. Huang, C. B., Lu, T. C., Lin, L. B., et al., *A study on toughening and strengthening of Mg-Al spinel transparent ceramics*. *Key Engineering Materials*, 2007. **336**: p. 1207-1210.
111. Sutorik, A. C., Gilde, G., Cooper, C., et al., *The effect of varied amounts of LiF sintering aid on the transparency of alumina rich spinel ceramic with the composition MgO· 1.5 Al₂O₃*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012. **95**(6): p. 1807-1810.
112. Rubat du Merac, M., Reimanis, I. E., Smith, C., et al., *Effect of impurities and LiF additive in hot-pressed transparent magnesium aluminate spinel*. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013. **10**: p. E33-E48.
113. Mata-Osoro, G., Moya, J.S., Pecharroman, C., *Transparent alumina by vacuum sintering*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(11): p. 2925-2933.
114. Gajdowski, C., *Élaboration de spinelle MgAl₂O₄ transparent par frittage naturel et post-HIP pour des applications en protections balistiques*. 2018, Thèse de doctorat. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis.
115. Goldstein, A., Raethel, J., Katz, M., et al., *Transparent MgAl₂O₄/LiF ceramics by hot-pressing: host-additive interaction mechanisms issue revisited*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016. **36**(7): p. 1731-1742.

116. Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., *Defect strategies for an improved optical quality of transparent ceramics*. Optical Materials, 2014. **38**: p. 61-74.
117. Mroz, T., Goldman, L. M., Gledhill, A. D., et al., *Nanostructured, infrared-transparent magnesium-aluminate spinel with superior mechanical properties*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2012. **9**(1): p. 83-90.
118. Kim, T., Kim, D., Kang, S., *Effect of additives on the sintering of MgAl₂O₄*. Journal of alloys compounds, 2014. **587**: p. 594-599.
119. Fu, P., Lu, W., Lei, W., et al., *Transparent polycrystalline MgAl₂O₄ ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties*. Ceramics International, 2013. **39**(3): p. 2481-2487.
120. Sarkar, R., Das, S.K., Banerjee, G., *Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels*. Ceramics international, 2003. **29**(1): p. 55-59.
121. Benaissa, S., Hamidouche, M., Kolli, M., et al., *Characterization of nanostructured MgAl₂O₄ ceramics fabricated by spark plasma sintering*. Ceramics International, 2016. **42**(7): p. 8839-8846.
122. Zhu, L. L., Park, Y. J., Gan, L., et al., *Fabrication of transparent MgAl₂O₄ from commercial nanopowders by hot-pressing without sintering additive*. Materials Letters, 2018. **219**: p. 8-11.
123. Cohen, S., Ratzker, B., Sokol, M., et al., *Polycrystalline transparent magnesium aluminate spinel processed by a combination of spark plasma sintering (SPS) and hot isostatic pressing (HIP)*. Journal of the European Ceramic Society, 2018. **38**(15): p. 5153-5159.
124. Guo, S., Wang, H., Xu, P., et al., *Effect of pretreated microstructure on subsequent sintering performance of MgAl₂O₄ ceramics*. Ceramics International, 2019. **45**(6): p. 7544-7551.
125. Xiao, Z., Yu, S., Li, Y., et al., *Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review*. Materials Science and Engineering, 2020. **139**: p. 100518.
126. Hamano, K., Kanzaki, S., *Fabrication of transparent spinel ceramics by reactive hot-pressing*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1977. **85**(5): p. 225-30.
127. Balabanov, S., Yavetskiy, R. P., Belyaev, A. V., et al., *Fabrication of transparent MgAl₂O₄ ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders*. Ceramics International, 2015. **41**(10): p. 13366-13371.
128. Waetzig, K., Hutzler, T., *Highest UV-vis transparency of MgAl₂O₄ spinel ceramics prepared by hot pressing with LiF*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(5): p. 2259-2263.
129. Tsai, D., Wang, C. T., Yang, S. J., et al., *Hot isostatic pressing of MgAl₂O₄ spinel infrared windows*. Material and manufacturing process, 1994. **9**(4): p. 709-719.
130. Dericioglu, A., Kagawa, Y., *Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(6): p. 951-959.
131. Gajdowski, C., Böhmler, J., Lorgouilloux, Y., et al., *Influence of post-HIP temperature on microstructural and optical properties of pure MgAl₂O₄ spinel: from opaque to*

- transparent ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(16): p. 5347-5351.
132. Goldstein, A., Goldenberg, A., Hefetz, M., *Transparent polycrystalline MgAl₂O₄ spinel with submicron grains, by low temperature sintering*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009. **117**(1371): p. 1281-1283.
 133. Kerbart, G., Harnois, C., Bilot, C., et al., *Pressure-assisted microwave sintering: A rapid process to sinter submicron sized grained MgAl₂O₄ transparent ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2019. **39**(9): p. 2946-2951.
 134. Sokol, M., Halabi, M., Kalabukhov, S., et al., *Nano-structured MgAl₂O₄ spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS)*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(2): p. 755-762.
 135. Renaux, M., Méresse, D., Pellé, J., et al., *Mechanical modelling of microwave sintering and experimental validation on an alumina powder*. Journal of the European Ceramic Society, 2021. **41**(13): p. 6617-6625.
 136. Chen, Y., Fan, B., Yang, B., et al., *Microwave sintering and fracture behavior of zirconia ceramics*. Ceramics International, 2019. **45**(14): p. 17675-17680.
 137. Macaigne, R., Marinel, S., Goeuriot, D., et al., *Sintering paths and mechanisms of pure MgAl₂O₄ conventionally and microwave sintered*. Ceramics International, 2018. **44**(17): p. 21107-21113.
 138. Goldstein, A., Giefman, L., Bar Ziv, S., *Susceptor assisted microwave sintering of MgAl₂O₄ powder at 2.45 GHz*. Journal of materials science letters, 1998. **17**(12): p. 977-979.
 139. Orrù, R., Licheri, R., Locci, A. M., et al., *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering*. Materials Science Engineering: R: Reports, 2009. **63**(4-6): p. 127-287.
- TAYLOR, George F. Apparatus for making hard metal compositions. U.S. Patent No 1,896,854, 7 févr. 1933.
140. Taylor, G.F., *Apparatus for making hard metal compositions*. U.S. Patent No 1,896,854, 1933.
 141. Kiyoshi, I., *Apparatus for electrically sintering discrete bodies*. U.S. Patent No. 3,250,892, 1966.
 142. Guyot, P., *Frittage SPS de matériaux céramiques et métalliques: étude des phénomènes électromagnétiques associés et comparaison avec le frittage sous charge par modélisation analytique*. 2013, Thèse de doctorat. Limoges.
 143. Yanagisawa, O., *Recent research on spark sintering process*. Bulletin Japan Inst. Metals, 1994. **33**: p. 1489-1496.
 144. Cavaliere, P., Sadeghi, B., Shabani, A., *Spark plasma sintering: process fundamentals*. Spark plasma sintering of materials: advances in processing applications, 2019: p. 3-20.
 145. Sokol, M., Ratzker, B., Kalabukhov, S., et al., *Transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel fabricated by spark plasma sintering*. Advanced Materials, 2018. **30**(41): p. 1706283.

146. Sakajio, M., Beilin, V., Mann-Lahav, M., et al., *Highly transparent polycrystalline MgO via spark plasma sintering*. ACS Applied Materials Interfaces, 2022. **14**(46): p. 52108-52116.
147. Stuer, M., Bowen, P., Zhao, Z., *Spark plasma sintering of ceramics: From modeling to practice*. Ceramics 2020. **3**(4): p. 476-493.
148. Matizanhuka, W., *Spark plasma sintering (SPS)-an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials*. Journal of the Southern African Institute of Mining Metallurgy, 2016. **116**(12): p. 1171-1180.
149. Saheb, N., Iqbal, Z., Khalil, A., et al., *Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**(1): p. 983470.
150. Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., et al., *Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments*. Advanced Engineering Materials, 2014. **16**(7): p. 830-849.
151. Anselmi-Tamburini, U., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions*. Materials Science and Engineering, 2005. **394**(1-2): p. 139-148.
152. Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J. L., et al., *Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials*. Sintering applications, 2013. **13**: p. 319-342.
153. Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J. L., et al., *Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials*. Sintering applications, 2013. **13**: p. 319-342.
154. Shen, Z., Johnsson, M., Zhao, Z., et al., *Spark plasma sintering of alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(8): p. 1921-1927.
155. Omori, M., *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*. Materials Science Engineering: A, 2000. **287**(2): p. 183-188.
156. Nygren, M., Shen, Z., *On the preparation of bio-, nano-and structural ceramics and composites by spark plasma sintering*. Solid state sciences, 2003. **5**(1): p. 125-131.
157. Wang, S., Chen, L. D., Hirai, T., et al., *Microstructure inhomogeneity in Al₂O₃ sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process*. Journal of materials science letters, 1999. **18**: p. 1119-1121.
158. Makino, Y., *Characteristics of sintering process based on pulsed high current*. New Ceramics, 1997. **10**: p. 39-42.
159. Tomino, H., Watanabe, H., Kondo, Y., *Electric current path and temperature distribution for spark sintering*. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1997. **44**(10): p. 974-979.
160. Nečina, V., Pabst, W., *Influence of the heating rate on grain size of alumina ceramics prepared via spark plasma sintering (SPS)*. Journal of the European Ceramic Society, 2020. **40**(10): p. 3656-3662.

161. Morita, K., Kim, B. N., Hiraga, K., et al., *Fabrication of transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing*. Scripta Materialia, 2008. **58**(12): p. 1114-1117.
162. Morita, K., Kim, B. N., Yoshida, H., et al., *Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystal*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(6): p. 1208-1216.
163. Zhou, Y., Hirao, K., Yamauchi, Y., et al., *Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina*. Scripta materialia, 2003. **48**(12): p. 1631-1636.
164. Kim, B.N., Hiraga, K., Morita, K., et al., *Microstructure and optical properties of transparent alumina*. Acta Materialia, 2009. **57**(5): p. 1319-1326.
165. Wang, C., Zhao, Z., *Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2009. **61**(2): p. 193-196.
166. Grasso, S., Hu, C., Maizza, G., et al., *Effects of pressure application method on transparency of spark plasma sintered alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(5): p. 1405-1409.
167. Morita, K., Kim, B. N., Yoshida, H., et al., *Effect of loading schedule on densification of MgAl₂O₄ spinel during spark plasma sintering (SPS) processing*. Journal of the european ceramic society, 2012. **32**(10): p. 2303-2309.
168. Biesuz, M., Grasso, S., Sglavo, V.M., *What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects*. Current Opinion in Solid State Materials Science and Engineering, 2020. **24**(5): p. 100868.
169. Grasso, S., Yoshida, H., Porwal, H., et al., *Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS*. Ceramics International, 2013. **39**(3): p. 3243-3248.
170. Muche, D.N., Marple, M. A., Sen, S., et al., *Grain boundary energy, disordering energy and grain growth kinetics in nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel*. Acta Materialia, 2018. **149**: p. 302-311.
171. Meir, S., Kalabukhov, S., Froumin, N., et al., *Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(2): p. 358-364.
172. Wang, P., Yang, M., Zhang, S., et al., *Suppression of carbon contamination in SPSed CaF₂ transparent ceramics by Mo foil*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(13): p. 4103-4107.
173. Winterstein, J.P., Sezen, M., Rečnik, A., et al., *Electron microscopy observations of the spinel-forming reaction using MgO nanocubes on Al₂O₃ substrates*. Journal of materials science 2016. **51**: p. 144-157.
174. Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., et al., *Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(16): p. 3331-3337.
175. Bonneau, L., *Design des matières premières poudres au regard des propriétés recherchées pour la céramique*. Ecole Céramiques Techniques-Porquerolles, 2015.

176. Figueredo, G.P.d., Carvalho, A.F.M.D., Medeiros., et al., *Synthesis of MgAl₂O₄ by gelatin method: effect of temperature and time of calcination in crystalline structure*. Materials Research, 2017. **20**(Suppl 2): p. 254-259.
177. Morey, O., *Rôle de l'azote sur l'élaboration (synthèse de poudre-frittage) et les propriétés diélectriques de solutions solides spinelles de type 'MgAlON'*. 2000, Thèse de doctorat. INP Grenoble; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
178. Du, X., Liu, Y., Li, L., et al., *Synthesis of MgAl₂O₄ spinel nanoparticles via polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination*. Journal of Materials Research, 2014. **29**: p. 2921-2927.
179. Pei, L.Z., Yin, W. Y., Wang, J. F., et al., *Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process*. Materials Research, 2010. **13**: p. 339-343.
180. Kutty, P.M., Dasgupta, S., *Low temperature synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel by a soft chemical method*. Ceramics International, 2013. **39**(7): p. 7891-7894.
181. Benameur, N., *Élaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge*. 2009, Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille
182. Gadelmawla, E.S., Koura, M. M., Maksoud, T. M., et al., *Roughness parameters*. Journal of materials processing Technology, 2002. **123**(1): p. 133-145.
183. Tauc, L., *The activity of the mollusc neuron*. Endeavour, 1966. **25**(94): p. 39-44.
184. Yang, Z., Zhang, X., Yang, D., et al., *Excellent transmittance induced phase transition and grain size modulation in lead-free (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-xLaBiO₃ ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2016. **99**(6): p. 2055-2062.
185. Conshohocken, W., *Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics I*. J Test, no. March, 2003: p. 1-10.
186. Iost, A., *Détermination de la ténacité de matériaux fragiles ou ductiles à partir de l'essai d'indentation*. Metallurgical Research Technology, 2013. **110**(3): p. 215-233.
187. Anstis, G., Chantikul, P., Lawn, B. R., et al., *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements*. Journal of the American ceramic society, 1981. **64**(9): p. 533-538.
188. Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D.J.J., *Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*. Journal of materials science letters, 1982. **1**: p. 13-16.
189. Niihara, K., *A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics*. Journal of materials science letters, 1983. **2**(5): p. 221-223.
190. Poitoua, B., Martinb, E., Jouannigotb, S., et al., *Caractérisation mécanique des particules HTR: ténacités de la couche SiC et de l'interface I-PyC/SiC*. Matériaux, 2006.
191. Kulyk, V., Duriagina, Z., Vasylyv, B., et al., *The effect of sintering temperature on the phase composition, microstructure, and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia*. Materials, 2022. **15**(8): p. 2707.

192. Goldstein, A., Shames, A. I., Stevenson, A. J., et al., *Parasitic light absorption processes in transparent polycrystalline MgAl₂O₄ and YAG*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(11): p. 3523-3529.
193. Morita, K., Kim, B. N., Yoshida, H., et al., *Assessment of carbon contamination in MgAl₂O₄ spinel during spark-plasma-sintering (SPS) processing*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2015. **123**(1442): p. 983-988.
194. Hecht, E., *Optics*. 2012: Pearson Education India.
195. Villalobos, G.R., Sanghera, J.S., Aggarwal, I.D., *Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(5): p. 1321-1322.
196. Kato, T., Kawano, N., Okada, G., et al., *Dosimetric properties of Al₂O₃ transparent ceramics doped with C*. Nuclear Instruments Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials Atoms, 2018. **435**: p. 296-301.
197. Yang, D., Yang, Z., Zhang, X., et al., *High transmittance in lead-free lanthanum modified potassium-sodium niobate ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **716**: p. 21-29.
198. Sokol, M., Halabi, M., Mordekovitz, Y., et al., *An inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS)*. Scripta Materialia, 2017. **139**: p. 159-161.
199. Atkinson, A., Bastid, P., Liu, Q., *Mechanical properties of magnesia-spinel composites*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(8): p. 2489-2496.
200. Tricoteaux, A., Rguiti, E., Chicot, D., et al., *Influence of porosity on the mechanical properties of microporous β -TCP bioceramics by usual and instrumented Vickers microindentation*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(8): p. 1361-1369.
201. Asmani, M., Kermel, C., Leriche, A., et al., *Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics*. Journal of the European ceramic society, 2001. **21**(8): p. 1081-1086.
202. Tokariev, O., Steinbrech, R. W., Schnetter, L., et al., *Micro-and macro-mechanical testing of transparent MgAl₂O₄ spinel*. Journal of Materials science, 2012. **47**: p. 4821-4826.
203. Von Helden, S., Malzbender, J., Krüger, M., *Mechanical properties, wear resistance and surface damage of glasses and MgAl₂O₄ spinel ceramic after abrasion and scratch exposure*. Ceramics international, 2019. **45**(8): p. 10765-10775.
204. Ural, A., *Performances en frottement de composites alumine-metal avec ou sans nanotubes de carbone: identification des conditions de grippage et des mecanismes d'usure*. 2011, Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT.
205. Hamidouche, M., Khennafi-Benghalem, N., Jacomet, S., et al., *Study of Ni₆₃-Co₃₇ nanocrystalline electrodeposited alloy as anti-wear coating on mild steel substrate*. Materials Research Express, 2019. **6**(12): p. 126557.
206. Le Houérou, V., Sangleboeuf, J. C., Dériano, S., et al., *Surface damage of soda-lime-silica glasses: indentation scratch behavior*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **316**(1): p. 54-63.

207. Tingting, W., Jian, Z. H. O. U., Bolin, W. U., et al., *Effect of La₂O₃ content on wear resistance of alumina ceramics*. Journal of Rare Earths, 2016. **34**(3): p. 288-294.
208. Huang, L., Yao, W., Mukherjee, A. K., et al., *Improved mechanical behavior and plastic deformation capability of ultrafine grain alumina ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(1): p. 379-385.
209. Huang, L., Zhang, Z., Zhao, Y., et al., *Scratch-induced deformation in fine-and ultrafine-grained bulk alumina*. Scripta Materialia, 2010. **63**(5): p. 528-531.
210. Klecka, M., Subhash, G., *Grain size dependence of scratch-induced damage in alumina ceramics*. Wear, 2008. **265**(5-6): p. 612-619.
211. Ćurković, L., Kumić, I., Grilec, K., *Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics*. Ceramics International, 2011. **37**(1): p. 29-35.
212. Lallemand, L., Garnier, V., Bonnefont, G., et al., *Effect of solid particle impact on light transmission of transparent ceramics: Role of the microstructure*. Optical Materials, 2014. **37**: p. 352-357.
213. Oka, Y., Mihara, S., Yoshida, T., *Impact-angle dependence and estimation of erosion damage to ceramic materials caused by solid particle impact*. Wear, 2009. **267**(1-4): p. 129-135.
214. Ayadi, A., Bouaouadja, N., Durán, A., et al., *Hybrid SiO₂-ZrO₂ coatings for restoring and repairing glasses damaged by sandblasting*. Ceramics International, 2020. **46**(8): p. 10634-10640.